

# 日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

26. 3. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 Date of Application:

2003年 3月26日

出 願 番 号 Application Number:

人

特願2003-085193

[ST. 10/C]:

[JP2003-085193]

REC'D 1.0 JUN 2004

PCT

**WIPO** 

出 願
Applicant(s):

独立行政法人理化学研究所

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 5月28日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 今井康



【書類名】

特許願

【整理番号】

A31128J

【提出日】

平成15年 3月26日

【あて先】

特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】

埼玉県和光市広沢2番1号 理化学研究所内

【氏名】

国武 豊喜

【発明者】

【住所又は居所】

埼玉県和光市広沢2番1号 理化学研究所内

【氏名】

青木 芳尚

【特許出願人】

【識別番号】

000006792

【氏名又は名称】

理化学研究所

【代理人】

【識別番号】 110000109

【氏名又は名称】 特許業務法人特許事務所サイクス

【代表者】

今村 正純

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

170347

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 0205404

【プルーフの要否】



明細書

【発明の名称】

誘電体絶縁薄膜の製造方法及び誘電体絶縁材料

【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面に水酸基を有するか又は表面に水酸基を導入した基材に、水酸基と縮合反応し、かつ加水分解により水酸基を生成し得る官能基を有する金属化合物を吸着させる工程Aと、

基材表面から過剰な金属化合物を除去する工程Bと、

金属化合物を加水分解して表面に水酸基を有する金属酸化物層を形成する工程 Cと、

酸素プラズマ処理、オゾン酸化処理、焼成処理及び急熱酸化処理からなる群から選ばれる少なくとも一種の処理方法で前記層を処理することにより誘電体絶縁 薄膜を得る工程Dとを有する誘電体絶縁薄膜の製造方法。

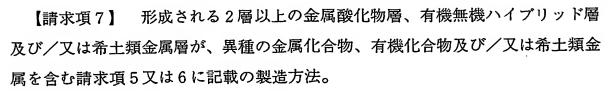
【請求項2】 前記金属化合物が遷移金属化合物又は希土類金属化合物である 請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】 前記工程Cと前記工程Dの間に、前記工程Cで形成された金属酸化物層上に、金属化合物と吸着可能な官能基を形成し得る有機化合物を吸着させる工程Eと、前記金属酸化物層表面から過剰な有機化合物を除去して有機化合物層を形成する工程Fをさらに有する請求項1又は2に記載の製造方法。

【請求項4】 前記工程Cと前記工程Dの間に、前記工程Cで形成された金属酸化層表面の水酸基に希土類金属イオンを吸着させる工程Gと、前記金属酸化物層表面から過剰な希土類金属イオンを除去すると同時に、前記吸着した希土類金属イオンをヒドロキシル化することにより希土類金属層を形成する工程Hをさらに有する請求項1又は2に記載の製造方法。

【請求項5】 前記工程Cと前記工程Dの間に、前記工程A~C並びに/又は前記工程E及びFを少なくとも1回繰り返すことにより、2層以上の金属酸化物層及び/又は有機無機ハイブリッド層を積層させる請求項3に記載の製造方法。

【請求項6】 前記工程Cと前記工程Dの間に、前記工程A~C並びに前記工程G及びHを少なくとも1回繰り返すことにより、2層以上の金属酸化物層及び/又は希土類金属層を形成する請求項4に記載の製造方法。



【請求項8】 請求項1~7のいずれか一項に記載の製造方法により得られる 誘電体絶縁薄膜。

【請求項9】 異種の金属酸化物からなる金属酸化物層を2層以上有する誘電体絶縁薄膜の比誘電率が $1\sim4$ 0であり、 $1\,\mathrm{MV}\,\mathrm{cm}^{-1}$ の電場を印加したときの漏れ電流密度が $1\,0^{-12}\sim1\,0^{-3}\mathrm{A}\,\mathrm{cm}^{-2}$ であり、かつ誘電体絶縁薄膜の厚みが $1\,0\sim5\,0\,\mathrm{nm}$ であることを特徴とする誘電体絶縁材料。

【請求項10】 前記金属酸化物が酸化チタン、酸化タンタル及び酸化ジルコニウムからなる群から少なくとも2種以上選ばれる請求項9に記載の誘電体絶縁材料。

【請求項11】 1層以上の遷移金属酸化物層並びに希土類金属層及び/又は 希土類金属酸化物層からなる誘電体絶縁薄膜を有し、該誘電体絶縁薄膜の比誘電 率が1~100であることを特徴とする誘電体絶縁材料。

【請求項12】 前記誘電体絶縁薄膜に $1\,\mathrm{M\,V\,c\,m^{-1}}$ の電場を印加したときの漏れ電流密度が $1\,0^{-12}\sim1\,0^{-3}\,\mathrm{A\,c\,m^{-2}}$ である請求項 $1\,1$ に記載の誘電体絶縁材料。

【請求項13】 前記誘電体絶縁薄膜の厚みが1 n m~1 μ mである請求項1 1 又は12に記載の誘電体絶縁材料。

【請求項14】 1層以上の金属酸化物層及び有機化合物層からなる誘電体絶 緑薄膜を有することを特徴とする誘電体絶縁材料。

【請求項15】 前記有機化合物層に含まれる有機化合物がポリジアリルジメチルアンモニウム塩酸塩である請求項14に記載の誘電体絶縁材料。

【請求項16】 前記金属酸化物層に含まれる金属化合物がSi元素を含む請求項14又は15に記載の誘電体絶縁材料。

【請求項17】 前記誘電体絶縁薄膜の比誘電率が1~100である請求項14~16のいずれか一項に記載の誘電体絶縁材料。

【請求項18】 前記誘電体絶縁薄膜に1MVcm-1の電場を印加したときの



漏れ電流密度が $10^{-12}$ ~ $10^{-2}$ A c m $^{-2}$ である請求項14~17のいずれか一項に記載の誘電体絶縁材料。

【請求項19】 前記誘電体絶縁薄膜の厚みが1 n m~10 μ mである請求項 14~18のいずれか一項に記載の誘電体絶縁材料。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、新規な誘電体絶縁薄膜の製造方法及び誘電体絶縁材料に関する。より詳しくは、本発明は、薄膜の組成、構造、厚さ等をナノレベルで制御することにより、様々な誘電率を有する誘電体絶縁薄膜を良好な厚み精度で、しかも確実に薄膜を形成し得る誘電体絶縁薄膜の製造方法及び所望の比誘電率を有する誘電体絶縁材料に関する。

#### [0002]

#### 【従来の技術】

ナノスケールの膜厚でありながら、優れた絶縁特性と誘電特性を示す金属酸化物超薄膜の作製は、その広範囲な応用と産業界からのニーズとにより、様々な分野で活発に研究されている。例えば、今日の半導体産業では、大規模な集積回路を一層で高集積化することが重要な技術目標となっているが、そのためには回路構成要素の一つである絶縁キャパシターをナノメーター厚みの薄膜で構成することが必要不可欠である。また、CMOSデバイスの極微細化に伴い、いくつかのデバイスパラメーターが実用限界に近づきつつある。このため、MOSトランジスターのシリコン酸化ゲート絶縁膜に変わる高誘電率酸化物の超薄膜材料や、Cu多層配線間に導入する低誘電率絶縁膜材料、並びにそれらの製造プロセスの開発が、今後のデバイスの高速化、省電力化、高集積化を達成するための重要なブレークスルーと考えられている。

#### [0003]

また、今後の実用化が期待されているオプトエレクトロニクス分野においては 、反射効率のよい金属酸化物誘電体薄膜材料のコーティング技術が模索されてお



り、ここでも比較的高い誘電率を有する金属酸化物のナノレベルで精密かつ均一な薄膜材料の開発とその製造プロセスの開発が重要な技術課題となっている。

#### [0004]

さらに、携帯電話や無線LAN関連装置などの高速通信デバイスのマイクロ波 変調素子として、様々な誘電率の金属酸化物キャパシターが用いられているが、 その特性にはキャパシター自身の静電容量が大きな影響を及ぼす。すなわち、よ り薄く、かつ高い誘電率を有する金属酸化物薄膜は、この分野でも急速な需要増 大が見込まれる。

#### [0005]

このように、金属酸化物誘電体薄膜の応用分野は、極めて多岐に亘っているため、要求される誘電率の大きさも分野によって異なり、その値は1.5から100以上となっている。したがって、そのような金属酸化物誘電体薄膜の製造プロセスに共通する必要条件は、高い絶縁性を有する緻密な金属酸化物のナノ薄膜を厚み精度よく製造すると同時に、目的に応じて誘電特性を任意に設計するために、酸化物薄膜の組成や構造をナノレベルで制御しながら製膜することである。また、そのプロセスは安価であり、かつ低排出・低エネルギー消費であることが望ましい。

#### [0006]

従来、金属酸化物の超薄膜を製造する方法として、以下のような手法が知られている。例えば、CVD、PVD等の気相からの薄膜成長法では、数μmオーダーの膜厚をもつ薄膜を比較的容易に製造することができることが知られている(例えば、非特許文献1参照)。しかしながら、ナノメートル領域の薄膜を作成しようとすると、装置自体に対する経済的な負担が大きくなり、原料コストやエネルギー消費、排ガス等の処理などにも多くの問題を残している。したがって、製造プロセス全体の生産性が必ずしもよいとはいえない。また、複雑な形状を有する基材や大面積の基材へ均一に薄膜を形成させるためには必ずしも適した方法ではない。またこれらの製膜方法では、一般的に製膜中の基材温度を高温に保つ必要があり、このため金属酸化物/基材界面での反応により、何らかの界面相が形成され、これが酸化物超薄膜の誘電特性に劣化を招くという問題を抱えている。



### [0007]

近年、気相成長法と表面反応とを組み合わせたALD法という新しい薄膜製造法が考案されている。例えば、四塩化チタンと過酸化水素などの2種類の反応性ガスを交互に導入すると、原子レベルの厚みの酸化物薄膜を逐次成長させることが可能である。このような表面反応を組み合わせた薄膜製造プロセスでは、原理的にはあらゆる形状の基材に均一な薄膜を作成することが可能である(例えば、非特許文献2参照)。

#### [0008]

しかしながら、気相法を用いる限りにおいて製造プロセスのエネルギー効率、 並びに物質収支を劇的に向上させることは困難である。また使用できる原材料が 限られることから、幅広い用途に応じて、金属酸化物薄膜の組成や構造を自由に 設計し、その電気的特性を制御することは非常に困難である。

#### [0009]

また、金属酸化物薄膜を製造する手段として、しばしばゾルーゲル法が用いられる。この方法では、金属アルコキシドに必要に応じて水や有機溶媒を添加し、この溶液をディップあるいはスピンコーティングすることで、数μmの厚みの薄膜が得られる。

#### [0010]

しかしながら、この場合、ゲルコーティング膜の膜厚がゾル溶液の粘度や密度等の流体力学的な物理量によって決定されるため、0.1 μ m以下の均一な薄膜を作成することが非常に困難である。さらに膜組織を均一に制御することが難しく、その結果得られた膜の機械的強度は非常に低く、これが絶縁崩壊電圧の低下を招く。この問題は誘電体材料として利用する上で、致命的な欠点であり、実際これらの方法により製造された金属酸化物超薄膜が絶縁キャパシター材料として応用された例はない。同様な問題は、金属酸化物のコロイド溶液の塗装乾燥法でも指摘されている。

#### [0011]

さらに、無機イオンの過飽和溶液からの析出により金属酸化物薄膜を製造する 手法、あるいは電気化学的手法により電極表面に酸化物薄膜を製造する手法など



も研究されている(例えば、非特許文献3参照)。これらの手法においても、固体表面に微粒子あるいはロッド状の構造が形成され、均一なナノレベルの厚みの金属酸化物薄膜を得ることはできない。

## [0012]

一方、湿式法の一つとして、水酸基と縮合反応し、かつ加水分解により水酸基を生成し得る基を有する金属化合物を、表面水酸基を有する固体に過剰量接触させて化学吸着せしめ、該固体表面の過剰の金属化合物を除去した後、該固体表面に存在する金属化合物を加水分解することにより、金属酸化物ゲルの超薄層を析出させる表面ゾルーゲル法が知られている(例えば、特許文献1)。この方法では、形成される酸化物薄膜の厚みが、該固体表面での金属化合物の吸着飽和量、すなわち、固体表面に存在する水酸基の量によって規制されているため、一定厚みの金属酸化物ゲル超薄層が形成され、さらに操作を繰り返すことにより、該金属酸化物ゲル薄膜を厚み精度良く逐次形成することが可能である。

### [0013]

しかしながら、上記の方法で得られる酸化物ゲル薄膜は低密度であるとともに、残存有機官能基を有することが原因となり、容易に絶縁崩壊を起こすといった課題があった。したがって、この方法で得られる金属酸化物ゲル超薄膜を、そのまま誘電体絶縁膜材料として用いることはできない。

## [0014]

# 【特許文献1】

特開平9-241008号公報(特許請求の範囲、第3頁[0018] ~[0021])

## 【非特許文献1】

G. D. Wilk et al. J. Appl. Phys., 89, p.5243 (2001)

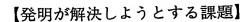
# 【非特許文献2】

M. Ritala et al., Science, 288, p319 (2000)

## 【非特許文献3】

T. P. Niesen, J. Electroceram., 6, p169 (2001)

## [0015]



上記従来の製造方法及び誘電体絶縁材料における課題を考慮すると、一般性のある安価な金属酸化物前駆体から簡単な製造設備を用いてナノレベルの精密さで誘電体絶縁薄膜を生産性よく製造すること、さらに様々な誘電体絶縁薄膜の特性の要求に随時対応できるよう、その方法自体が薄膜組成、構造、厚さ等を制御可能なものであることが新規な誘電体絶縁薄膜の製造方法において重要である。さらに、新規な誘電体絶縁材料は、上記金属酸化物薄膜を有し、かつ所望の誘電率が得られることが重要である。

## [0016]

かくして本発明は上記の種々の課題に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、簡便な操作で、汎用性があり、かつ様々な誘電率を有し、精密な膜厚制御及び組成、構造、厚さ等の制御が可能な誘電体絶縁薄膜の製造方法を提供することにある。さらに本発明のもう一つの目的は、所望の比誘電率及び漏れ電流特性を有する誘電体絶縁薄膜及びその誘電体絶縁薄膜を含む誘電体絶縁材料を提供することにある。

### [0017]

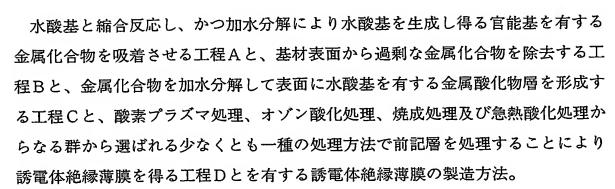
## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を行った結果、ゾルーゲル法により形成した金属酸化物ゲル超薄膜を、所定の条件下で処理することにより、ナノレベルで均一な厚みを有する金属酸化物の誘電体絶縁性薄膜が得られることを見出した。さらに、本発明者らは、上記金属酸化物薄膜の逐次形成の過程で、使用する金属酸化物の金属の種類を変化させたり、又は金属酸化物の代わりに有機化合物を用いて有機化合物層を形成させることにより、様々な組成、構造、厚み等を有する誘電体絶縁薄膜を製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

## [0018]

すなわち、本発明の目的は、以下の誘電体絶縁薄膜の製造方法により達成される。

(1) 表面に水酸基を有するか又は表面に水酸基を導入した基材に、



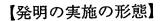
- (2) 前記金属化合物が遷移金属化合物又は希土類金属化合物である(1) に記載の製造方法。
- (3) 前記工程Cと前記工程Dの間に、前記工程Cで形成された金属酸化物層上に、金属化合物と吸着可能な官能基を形成し得る有機化合物を吸着させる工程Eと、前記金属酸化物層表面から過剰な有機化合物を除去して有機化合物層を形成する工程Fをさらに有する(1)又は(2)に記載の製造方法。
- (4) 前記工程Cと前記工程Dの間に、前記工程Cで形成された金属酸化層表面の水酸基に希土類金属イオンを吸着させる工程Gと、前記金属酸化物層表面から過剰な希土類金属イオンを除去すると同時に、前記吸着した希土類金属イオンをヒドロキシル化することにより希土類金属層を形成する工程Hをさらに有する(1) 又は(2) に記載の製造方法。
- (5) 前記工程Cと前記工程Dの間に、前記工程A~C並びに/又は前記工程E及びFを少なくとも1回繰り返すことにより、2層以上の金属酸化物層及び/又は有機無機ハイブリッド層を積層させる(3)に記載の製造方法。
- (6)前記工程Cと前記工程Dの間に、前記工程A~C並びに前記工程G及びHを少なくとも1回繰り返すことにより、2層以上の金属酸化物層及び/又は希土類金属層を形成する(4)に記載の製造方法。
- (7) 形成される2層以上の金属酸化物層、有機無機ハイブリッド層及び/又は 希土類金属層が、異種の金属化合物、有機化合物及び/又は希土類金属を含む( 5) 又は(6) に記載の製造方法。

## [0019]

さらに本発明のもう一つの目的は、以下の誘電体絶縁薄膜及び誘電体絶縁材料 により達成される。

- (1) 前記 (1)  $\sim$  (7) のいずれかに記載の製造方法により得られる誘電体絶縁薄膜。
- (2) 異種の金属酸化物からなる金属酸化物層を 2 層以上有する誘電体絶縁薄膜の比誘電率が  $1\sim4$  0 であり、 1 MV c m $^{-1}$  の電場を印加したときの漏れ電流密度が 1 0  $^{-12}\sim1$  0  $^{-3}$  A c m $^{-2}$  であり、かつ誘電体絶縁薄膜の厚みが 1  $0\sim5$  0 n m であることを特徴とする誘電体絶縁材料。
- (3) 前記金属酸化物が酸化チタン、酸化タンタル及び酸化ジルコニウムからなる群から少なくとも2種以上選ばれる(2)に記載の誘電体絶縁材料。
- (4) 1層以上の遷移金属酸化物層並びに希土類金属層及び/又は希土類金属酸化物層からなる誘電体絶縁薄膜を有し、該誘電体絶縁薄膜の比誘電率が1~100であることを特徴とする誘電体絶縁材料。
- (5) 前記誘電体絶縁薄膜に  $1 \,\mathrm{MV}$  c  $\mathrm{m}^{-1}$ の電場を印加したときの漏れ電流密度 が  $1 \,0^{-12} \sim 1 \,0^{-3} \mathrm{A}$  c  $\mathrm{m}^{-2}$ である (4) に記載の誘電体絶縁材料。
- (6) 前記誘電体絶縁薄膜の厚みが 1 n m ~ 1 µ m である (4) 又は (5) に記載の誘電体絶縁材料。
- (7) 1層以上の金属酸化物層及び有機化合物層からなる誘電体絶縁薄膜を有することを特徴とする誘電体絶縁材料。
- (8) 前記有機化合物層に含まれる有機化合物がポリジアリルジメチルアンモニウム塩酸塩である(7) に記載の誘電体絶縁材料。
- (9) 前記金属酸化物層に含まれる金属化合物がSi元素を含む(7)又は(8) に記載の誘電体絶縁材料。
- (10) 前記誘電体絶縁薄膜の比誘電率が $1\sim100$ である $(7)\sim(9)$  のいずれかに記載の誘電体絶縁材料。
- (1 1)前記誘電体絶縁薄膜に  $1\,\mathrm{MV}$  c  $\mathrm{m}^{-1}$ の電場を印加したときの漏れ電流密度が  $1\,\mathrm{0}^{-12}$ ~ $1\,\mathrm{0}^{-2}$ A c  $\mathrm{m}^{-2}$ である(7)~(1 0)のいずれかに記載の誘電体絶縁材料。
- (12) 前記誘電体絶縁薄膜の厚みが $1 \text{ nm} \sim 10 \mu \text{ m}$ である (7)  $\sim$  (11) のいずれかに記載の誘電体絶縁材料。

[0020]



以下、本発明の実施の形態を本発明で用いられる材料、工程に沿って詳細に説明する。なお、本明細書において「~」は、その前後に記載される数値をそれぞれの最小値及び最大値として含む範囲を意味する。

## [0021]

## [本発明の誘電体絶縁材料の製造方法]

本発明の製造方法において、金属酸化物薄膜を形成させる基材は、基材表面に水酸基を有するか又は基材表面に水酸基を導入できるものであれば特に制限はない。例えば、絶縁膜、キャパシター膜等としての実用性を考慮する場合、基材は、表面に水酸基を有するガラス、ITOやZnO等の透明電極、表面が酸化されやすい特性を有するシリコンウエハー、アルミニウムや銅からなる基材等であることが好ましい。特に、金属酸化物層と良好な吸着性を有するSi元素を含む基材を用いることが好ましい。

## [0022]

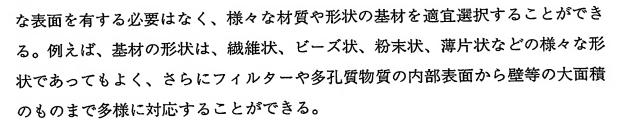
また、本発明の製造方法では、表面に水酸基を有しない基材、例えば、硫化カドミウム、ポリアニリン、金等からなる基材の場合、該基材の表面に新たに水酸基を導入することにより本発明の基材として用いることができる。基材表面への水酸基の導入方法は、公知の水酸基の導入方法を採用することができ、例えば、金属の表面には、メルカプトエタノールなどを吸着させることにより、水酸基を導入することができる。

## [0023]

上記基材表面に存在させ又は導入する水酸基の単位面積当たりの量は、形成される金属化合物薄膜の密度に影響を与える。例えば、良好な絶縁性を有する誘電体薄膜を形成する場合、水酸基の量は  $5.0\times10^{13}\sim5.0\times10^{14}$ 当量/  $cm^2$ であることが適当であり、 $1.0\times10^{14}\sim2.0\times10^{14}$ 当量/  $cm^2$ であることが好ましい。

# [0024]

本発明の製造方法で用いられる基材の大きさ、形状等は特に限定はない。本発明の製造方法は、基材表面に金属化合物を吸着させるため、基材は必ずしも平滑



### [0025]

次に、本発明の製造方法における工程A~Hについて説明する。

本発明の製造方法は、前記基材に、水酸基と縮合反応し、かつ加水分解により 水酸基を生成し得る官能基を有する金属化合物を吸着させる工程Aを有する。

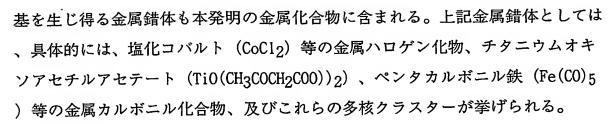
工程Aで用いられる金属化合物は、水酸基と縮合反応し、かつ加水分解により水酸基を生成し得る官能基を有するものであれば特に制限はない。代表的な金属化合物を例示すれば、例えば、チタンブトキシド( $Ti(O-nBu)_4$ )、ジルコニウムプロポキシド( $Zr(O-nPr)_4$ )、アルミニウムブトキシド( $A1(O-nBu)_3$ )、ニオブブトキシド( $Nb(O-nBu)_5$ )、シリコンテトラメトキシド( $Si(O-Me)_4$ )、ホウ素エトキシド( $B(O-Et)_3$ )等の金属アルコキシド化合物;メチルトリメトキシシラン( $MeSi(O-Me)_3$ )、ジエチルジエトキシシラン( $Et_2Si(O-Et)_2$ )等、2個以上のアルコキシル基を有する金属アルコキシド;アセチルアセトン等の配位子を有し2個以上のアルコキシル基を有する金属アルコキシド;ランタニドイソプロポキシド( $In(O-iPr)_3$ )、イットリウムイソプロポキシド( $Y(O-iPr)_3$ )等の希土類金属の金属アルコキシド類; $In(O-iPr)_3$ )、オットリウムイソプロポキシド( $In(O-iPr)_3$ )等の希土類金属の金属アルコキシド類; $In(O-iPr)_3$ )等の希土類

## [0026]

また、上記金属アルコキシド類の他に、該金属アルコキシド類に少量の水を添加し、部分的に加水分解及び縮合させて得られるアルコキシドゾル又はアルコキシドゲルの微粒子、チタンブトキシドテトラマー( $C_4H_90[Ti(OC_4H_9)_20]_4C_4H_9$ )等、複数個又は複数種の金属元素を有する二核又はクラスター型のアルコキシド化合物、酸素原子を介して一次元に架橋した金属アルコキシド化合物に基づく高分子なども、本発明の金属化合物として使用することもできる。

# [0027]

さらに、基材表面の水酸基と吸着し、かつ加水分解によって表面に新たな水酸



## [0028]

工程Aにおいて、金属化合物は必要に応じて二種以上を組み合わせて使用することができる。異種の金属化合物を組み合わせることにより基材表面に複合金属化合物からなる薄膜を形成することもできる。

#### [0029]

本発明の製造方法では、工程Aにおいて、前記金属化合物を前記基材表面に吸着させる。本明細書において「吸着」とは、基材表面の水酸基と金属化合物又は 有機化合物との間に化学結合(共有結合、配位結合等)又は静電結合(イオン結合等)を形成して結合している状態を意味する。

工程Aにおける吸着の方法は、金属化合物を飽和吸着量で基材表面に吸着させることができるものであれば特に制限はない。一般には、金属化合物を有機溶媒に溶解させた溶液に、基材を浸漬するか、該溶液をスピンコート等の方法により基材表面に塗布する方法が好適である。上記溶媒は、特に制限はなく、例えば、金属アルコキシド類の場合、一般に、メタノール、エタノール、プロパノール、トルエン、四塩化炭素、ベンゼン等を単独で又はこれらを混合して使用することができる。

### [0030]

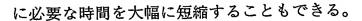
上記溶液中の金属化合物の濃度は、基材表面に吸着させることができれば特に制限はないが、10~100mmol/Lであることが好適である。

### [0031]

さらに、吸着時間及び吸着温度は、使用される金属化合物の吸着活性によって適宜決定され、例えば、 $1\sim2$ 0分、好ましくは $1\sim1$ 0分の時間で、10 $\sim8$ 0 $\sim$ 、好ましくは室温 $\sim5$ 0 $\sim$ の範囲内とすることができる。

#### [0032]

また、工程Aにおける吸着の場合、酸や塩基などの触媒を用いることで、吸着



## [0033]

上記操作により、基材表面には、その表面の水酸基に強く吸着(化学吸着)した飽和吸着量の金属化合物と弱い物理吸着により吸着した過剰の金属化合物とが混在する。この過剰の金属化合物は、次の工程Bにおいて基板表面から除去される。

#### [0034]

次に、本発明の製造方法における工程Bについて説明する。工程Bでは、上記工程Aにより基材表面に存在する過剰な金属化合物を除去することができる。本発明の製造方法では、工程Bにおいて過剰な金属化合物を除去することにより、基材表面に吸着した金属化合物からなる金属化合物薄膜を形成できるため、この金属化合物の基材表面上の存在量に応じて極めて精度よく、かつ高い再現性で金属化合物薄膜を形成することができる。

### [0035]

洗浄は、有機溶媒に浸漬洗浄する方法、スプレー洗浄する方法、蒸気洗浄する方法等が好適である。また、洗浄温度は、前記吸着操作における温度が好適である。

#### [0036]

次に、本発明の製造方法における工程Cについて説明する。本発明の製造方法は、上記工程Bを経た後、基材表面に吸着した金属化合物を加水分解して金属酸化物層を形成する工程Cを有する。この金属化合物の加水分解により、金属化合物どうしが縮合反応により縮合し、金属酸化物からなる薄層が形成される。この加水分解は、公知の方法により行うことができ、例えば、金属化合物を吸着させた基材を水に浸漬する方法が最も一般的である。この方法では、不純物等の混入を防止し、高純度の金属酸化物を生成するために、イオン交換水を用いることが好ましい。また、加水分解時に酸や塩基などの触媒を用いることにより、加水分解に必要な時間を大幅に短縮することもできる。

なお、基板表面に吸着された金属化合物のうち、水との反応性が高いものは、 空気中の水蒸気と反応させることにより加水分解を行うこともできる。



上記金属化合物の加水分解後、必要に応じて窒素ガス等の乾燥用ガスにより表面を乾燥させることにより金属酸化物層が得られる。

## [0038]

次に、本発明の製造方法における工程E及びFについて説明する。

本発明の製造方法では、前記工程Cにより形成された金属酸化物層上に、さらに有機化合物層を形成して有機無機ハイブリッド層を得ることができる(工程E及びF)。

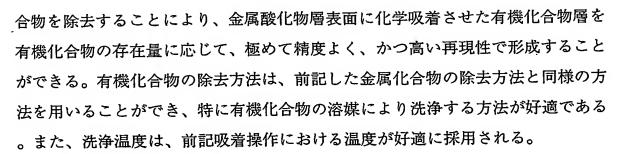
工程Eで使用される有機化合物は、金属化合物と吸着可能な官能基を形成し得るものであれば、特に限定されない。吸着がより強固に生じる観点からは、複数個の官能基を有し、さらに室温下(25℃)において固体状であるものが好ましい。このような有機化合物としては、例えば、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸、ポリグルタミン酸等の水酸基やカルボキシル基を有する高分子化合物;デンプン、グリコゲン等の多糖類;グルコース、マンノースなどの二糖類、単糖類;ポリジアリルジメチルアンモニウム塩酸塩等のアンモニウム塩類などを挙げることができる。中でもポリジアリルジメチルアンモニウム塩酸塩(PDDA)を用いることが好ましい。PDDAは、水溶液中及び大気中で極めて安定であり、工程下により安定な有機化合物層を形成することができる

# [0039]

工程Eにおいて、有機化合物を金属酸化物層へ吸着させる方法は、前記の金属化合物における吸着方法と同様の方法を用いることができる。一般には、有機化合物を水又はエタノール等の極性溶媒に溶解させた溶液中に、金属酸化物層が形成された基材を浸漬する方法が好適である。また、上記溶液中の有機化合物の濃度は1~10mg/mL程度である。さらに、有機化合物の吸着時間及び吸着温度は、一般には5~20分の時間で、室温~50℃の範囲内で決定すればよい。

## [0040]

上記工程Eでは、前記工程Bと同様、金属酸化物層上に吸着させた有機化合物から過剰の有機化合物を除去することができる。金属酸化物層から過剰の有機化



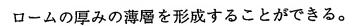
### [0041]

本発明の製造方法では、上述のように、基材表面に金属酸化物層又は有機無機ハイブリッド層を形成できる。ここで、無機化合物又は有機化合物として前記の水酸基又は金属化合物と吸着可能な官能基を形成し得る化合物を使用した場合、前記金属酸化物層又は有機化合物層を形成した後においても、この薄層表面に依然として水酸基又は金属化合物と吸着可能な官能基を存在させることができる。

したがって、本発明の製造方法では、前記金属酸化物層表面又は有機化合物層表面の水酸基又は金属化合物と吸着可能な官能基を利用して、さらに前記工程A~C並びに/又は前記工程E及びFを少なくとも1回繰り返すことにより、それらの表面に複数層の金属酸化物層及び有機化合物層を形成できる。これにより本発明の製造方法であれば、種々の種類、厚みからなる多層構造を有する金属酸化物層又は有機無機ハイブリッド層を逐次形成できる。特に、金属酸化物層と有機化合物層とが各々一層ずつ交互に形成されるように実施することにより、得られる有機無機ハイブリッド層は、強度が極めて優れたものになり好ましい。

## [0042]

上記の工程A~C並びに/又は工程E及びF繰り返すことにより、本発明の製造方法では、数ナノメートルから数十ナノメートルの金属酸化物層又は有機無機ハイブリッド層を良好な精度で形成できる。ここで、金属酸化物層の形成にチタンブトキシドなどの一個の金属原子を有する金属アルコキシドを用いた場合、吸着条件により、数オングストロームの厚みの薄層を逐次積層化することができる。この場合、1サイクル当りの層厚の増加は金属アルコキシドの一分子層の吸着に対応している。一方、アルコキシドゲルの微粒子などを用いると、1サイクルあたり、60ナノメートル程度の厚みの薄層を積層化することもできる。一方、有機化合物としてポリアクリル酸を用いた場合、吸着条件により、数オングスト



## [0043]

本発明の製造方法では、上記金属酸化物層及び/又は有機化合物層との逐次積層の程度により、上述の厚み精度を有する金属酸化物層又は有機無機ハイブリッド層を適宜製造することができる。また、その際、使用する金属化合物や有機化合物の種類を変えることにより、異なる種類の金属酸化物薄膜又は有機無機ハイブリッド薄膜の積層体を得ることができる。

#### [0044]

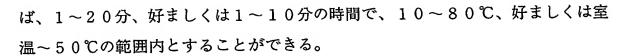
次に、本発明の工程G及びHについて説明する。

本発明の製造方法では、前記工程Cと前記工程Dの間に、前記工程Cで形成された金属酸化層表面の水酸基に希土類金属イオンを吸着させる工程Gを有することができる。

希土類金属層で用いられる希土類金属イオンは、金属酸化物層表面の水酸基と吸着(イオン結合)でき、その後のヒドロキシル化により水酸基を生成し得るものであれば特に制限はない。代表的な希土類金属イオンを含む化合物を例示すれば、硝酸ランタン( $La(NO_3)_3 \cdot 6H_20$ )、硝酸イットリウム( $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_20$ )、硝酸ガドリニウム( $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_20$ )などの希土類金属硝酸塩、塩化ランタン( $LaCl_3 \cdot 6H_20$ )、フッ化ランタン( $LaF_3 \cdot 6H_20$ )、塩化イットリウム( $YCl_3 \cdot 6H_20$ )、塩化ガドリニウム( $GdCl_3 \cdot 6H_20$ )などの希土類金属ハロゲン化物、酢酸ランタン( $La(CH_3COO)_3 \cdot 1 \cdot 5H_20$ )、酢酸イットリウム( $Y(CH_3COO)_3 \cdot 2H_20$ )などの希土類金属酢酸塩といった希土類金属化合物、及びランタンイソプロポキシド( $La(O-iPr)_3$ )、イットリウムイソプロポキシド( $Y(O-iPr)_3$ )などの希土類金属アルコキシド化合物などを挙げることができる。

# [0045]

希土類金属イオンを溶解する溶媒は、特に制限はなく、水、アンモニア水などを単独で又はこれらを混合して使用することができる。また、希土類金属イオンを含む溶液の濃度は、金属酸化物層表面に吸着させることができれば特に制限はなく、例えば、 $10\sim100\,\mathrm{mmol/L}$ であることが好適である。また、吸着時間及び吸着温度は、使用される希土類金属イオンによって適宜決定され、例え



### [0046]

本発明の製造方法は、前記金属酸化物層表面から過剰な希土類金属イオンを除去すると同時に、前記吸着した希土類金属イオンをヒドロキシル化することにより希土類金属層を形成する工程Hをさらに有する。工程Hにおける過剰な希土類金属イオンの除去方法は、過剰な希土類金属イオンを選択的に除去できる方法であれば特に制限されない。例えば、イオン交換水により洗浄する方法が好適である。

#### [0047]

工程Hでは、前記過剰な希土類金属イオンを除去した後、さらに希土類金属イオンをヒドロキシル化することにより希土類金属層を得ることができる。工程Hにおけるヒドロキシル化は、希土類金属イオンに直接水酸基を導入するか、あるいは既存置換基を水酸基で置換し得る方法であれば特に制限はなく、一般のヒドロキシル化の方法を用いることができる。例えば、ヒドロキシル化は、金属酸化物層表面に吸着した希土類金属イオンをイオン交換水、アルカリ溶液などを用いて処理することによりヒドロキシル化を行うことができる。

## [0048]

次に、本発明の製造方法における工程Dについて説明する。

工程Dにおいて、前記工程Cで形成された金属酸化物層、前記工程E及びFで 形成された有機化合物層及び前記工程G及びHで形成された希土類金属層は、さ らに酸素プラズマ処理、オゾン酸化処理、焼成処理及び急熱酸化処理(RTA処理 )からなる群から選ばれる少なくとも一種の処理方法で各層を処理することによ り誘電体絶縁薄膜を形成することができる。

## [0049]

工程Dでは、金属酸化物層、有機化合物層及び/又は希土類金属層に所定の酸素プラズマを照射することができる。酸素プラズマ処理により、金属酸化物薄膜及び/又は有機化合物薄膜に残存するアルコキシル基の分解、金属(又は有機化合物)の架橋構造の形成を促進させることがで



きる。

### [0050]

工程Dにおける酸素プラズマ処理時の時間、圧力、出力及び温度は、酸素プラズマ処理する金属酸化物層、有機化合物層又は希土類金属層を構成する金属化合物、有機化合物又は希土類金属イオンの種類、大きさ、プラズマ源などに応じて適宜決定することができる。例えば、酸素プラズマ処理時の圧力については、 $1.33\sim66.5$  Pa  $(10\sim50$  mtorr)、好ましくは $13.3\sim26.6$  Pa  $(100\sim200$  mtorr)であることが適当である。また、酸素プラズマ処理時のプラズマ出力については、 $5\sim500$  W、好ましくは $10\sim50$  Wであることが適当である。また、酸素プラズマ処理時の処理時間は、 $5分\sim$ 数時間、好ましくは $5\sim60$ 分であることが適当である。また、酸素プラズマ処理の温度は、低温であり、好ましくは $-30\sim300$  Cであり、さらに好ましくは $0\sim100$  Cであり、最も好ましくは室温  $(5\sim40$  C)である。

### [0051]

酸素プラズマ処理に用いるプラズマ装置は、特に限定されず、例えば、サウスベイ社製 (South Bay Technology, USA) のPE-2000 プラズマエッキャー (Plasma etcher) などを用いることができる。

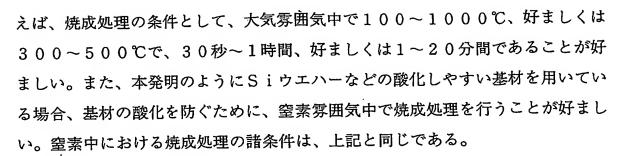
## [0052]

本発明の製造方法における工程Dでは、上記酸素プラズマ処理の他に、前記金属酸化物層、有機化合物層及び/又は希土類金属層をオゾン酸化処理、焼成処理 又は急熱酸化処理することもできる。

オゾン酸化処理における条件は、処理すべき層及び使用する装置に応じて適宜 決定することができる。例えば、オゾン酸化処理時の圧力は、大気圧 $\sim$ 13.3 Pa (100mTorr)、好ましくは133.3 $\sim$ 13333.3Pa (0.1 $\sim$ 100 torr)であることが適当である。オゾン酸化処理時間は数分から数時間、好ましくは5 $\sim$ 60分である。処理温度は、室温 $\sim$ 600℃であり、好ましくは室温 $\sim$ 400℃である。

# [0053]

焼成処理における条件は、一般的な焼成処理条件を採用することができる。例



## [0054]

赤外ランプ熱源を用いた急熱酸化処理(RTA: Rapid Thermal Annealing)における条件は、処理すべき層及び装置(真空ポンプ、真空チャンバー及び赤外ランプを組み合わせたもの)に応じて適宜決定でき、一般的な半導体プロセスで利用されるものを用いることができる。処理雰囲気としては、大気雰囲気、窒素雰囲気、酸素分圧  $6.65\sim26.6$  Pa  $(50\sim200$  mtorr)の減圧酸素雰囲気 又は窒素分圧  $6.65\sim26.6$  Pa  $(50\sim200$  mtorr)の減圧窒素素雰囲気が適用できる。また急熱酸化処理時の処理温度及び処理時間は、 $100\sim1000$  C、好ましくは300 C~500 Cで、30 かから 1 時間、好ましくは $1\sim20$  分間である。

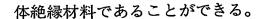
## [0055]

# [本発明の誘電体絶縁薄膜及び誘電体絶縁材料]

本発明の誘電体絶縁薄膜は、上記本発明の製造方法により得ることができ、基材上に形成される金属酸化物層、有機無機ハイブリッド層及び/又は希土類金属層により構成される薄膜である。

# [0056]

本発明の誘電体絶縁材料は、上記本発明の誘電体絶縁薄膜を含むことができる。例えば、本発明の誘電体絶縁材料は、異種の金属酸化物からなる金属酸化物層を2層以上有する誘電体絶縁薄膜であって、該誘電体絶縁薄膜の比誘電率が $1\sim40$ 、好ましくは $15\sim40$ 、さらに好ましくは $20\sim35$ であり、 $1\,\mathrm{MV}\,\mathrm{cm}$ -1の電場を印加したときの漏れ電流密度が $10^{-3}$ 以下、好ましくは $10^{-12}\sim10^{-3}\mathrm{A}\,\mathrm{cm}^{-2}$ 、さらに好ましくは $10^{-12}\sim10^{-6}\mathrm{A}\,\mathrm{cm}^{-2}$ であり、最も好ましくは $10^{-12}\sim10^{-7}\mathrm{A}\,\mathrm{cm}^{-2}$ であり、かつ誘電体絶縁薄膜の厚みが $1\sim50\mathrm{n}\,\mathrm{m}$ 、好ましくは $5\sim50\mathrm{n}\,\mathrm{m}$ であり、さらに好ましくは $5\sim25\mathrm{n}\,\mathrm{m}$ である誘電



### [0057]

従来の遷移金属酸化物層を有する構造体は、比誘電率が低く( $\epsilon_r$ =8.9程度)、十分に高い誘電率を得ることは不可能であった(M. Agarwal, Appl. Phys. Lett., 71, p891(1997)参照)。本発明の誘電体絶縁材料は、比誘電率が40以下、 $1\,\mathrm{MV}\,\mathrm{c}\,\mathrm{m}^{-1}$ の電場印加時の漏れ電流密度が $1\,\mathrm{O}^{-3}\mathrm{A}\,\mathrm{c}\,\mathrm{m}^{-2}$ 以下、かつ厚みが $5\,\mathrm{O}\,\mathrm{n}\,\mathrm{m}$ 以下であるから、次世代CMOS及びDRAMなどにおけるhigh-k材料への応用が可能である。

## [0058]

本発明の誘電体絶縁材料に含まれる異種の金属酸化物は、種々の金属酸化物を用いることができる。例えば、基材表面の水酸基と縮合反応し、かつ加水分解により水酸基を生成し得る周期表1A~5A及び1B~8B族の第3~6周期から選ばれる元素を含む遷移金属化合物を用いることができ、中でも酸化チタン、酸化タンタル及び酸化ジルコニウムからなる群から選ばれる少なくとも2種を用いることが好ましい。

## [0059]

本発明の誘電体絶縁材料は、1層以上の遷移金属酸化物層並びに希土類金属層 及び/又は希土類金属酸化物層からなる誘電体絶縁薄膜を有することができる。

遷移金属酸化物層、希土類金属層又は希土類金属酸化物層で用いられる遷移金属酸化物、希土類金属又は希土類金属化合物は、本発明の製造方法で用いられるものをそのまま用いることができる。また、この場合の誘電体絶縁薄膜は、次世代CMOS及びDRAMなどにおけるhigh-k材料への応用を考慮すれば、比誘電率は $1\sim100$ であることが好ましく、 $10\sim100$ であることがより好ましく、 $20\sim50$ であることがさらに好ましい。また、該誘電体絶縁薄膜に $1\,\mathrm{MV}\,\mathrm{cm}^{-1}$ の電場を印加したときの漏れ電流密度は、 $10^{-12}\sim10^{-3}\mathrm{A}\,\mathrm{cm}^{-2}$ であることが好ましく、 $10^{-12}\sim10^{-7}\mathrm{A}\,\mathrm{cm}^{-2}$ であることがさらに好ましい。また、該誘電体絶縁薄膜の厚みは、 $1\sim1\,\mu\,\mathrm{m}$ であることがおらに好ましい。



一般的な湿式製膜法で得られる誘電体酸化物薄膜は漏れ電流が大きく、例えば、ゾルーゲル法によって形成した $SrTiO_3$ 薄膜(200 nm)の漏れ電流密度は、 $0.5\,M\,V\,c\,m^{-1}$ 印加時で  $1\,0^{-2}$ オーダーである(Y. Gao, Chem. Master., 14, p50 06(2002))。これに対して、本発明の誘電体絶縁材料は、上記のように  $1\,0^{-3}$  オーダー、好ましくは  $1\,0^{-6}$ オーダー以下であり、優れた漏れ電流密度を有する。

## [0061]

また、本発明の誘電体絶縁材料は、1層以上の金属酸化物層及び有機化合物層からなる誘電体絶縁薄膜を有することができる。金属酸化物層及び有機化合物層に含まれる金属酸化物及び有機化合物は、本発明の製造方法で述べたものをそのまま用いることができる。中でも、Si元素を含む金属酸化物及びポリジアリルジメチルアンモニウム塩酸塩を用いることが好ましい。

## [0062]

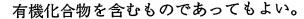
上記誘電体絶縁材料に含まれる誘電体絶縁薄膜は、次世代LSIデバイスにおけるCu多層配線間low-k絶縁材料への応用を考慮すれば、比誘電率は $1\sim10$ 0、好ましくは $1\sim10$ 、さらに好ましくは $1\sim3$ であり、 $1\,\mathrm{MV}\,\mathrm{cm}^{-1}$ の電場を印加したときの漏れ電流密度は、 $1\,0^{-12}\sim1\,0^{-2}\mathrm{A}\,\mathrm{cm}^{-2}$ 、好ましくは $1\,0^{-12}\sim1\,0^{-9}\mathrm{A}\,\mathrm{cm}^{-2}$ であり、誘電体絶縁薄膜の厚みが $1\,\mathrm{n}\,\mathrm{m}\sim1\,0\,\mu\,\mathrm{m}$ 、好ましくは $1\,0\,\mathrm{n}\,\mathrm{m}\sim1\,\mu\,\mathrm{m}$ 、さらに好ましくは $1\,0\,\mathrm{n}\,\mathrm{m}\sim1\,\mu\,\mathrm{m}$ 、さらに好ましくは $1\,0\,\mathrm{n}\,\mathrm{m}\sim1\,\mu\,\mathrm{m}$ 、さらに好ましくは $1\,0\,\mathrm{n}\,\mathrm{m}\sim1\,\mu\,\mathrm{m}$ 、

## [0063]

#### 「膜構成]

本発明の誘電体絶縁薄膜は、単層又は2層以上繰り返し形成された薄膜であり、2層以上の層が形成される場合、各層を構成する希土類金属、希土類金属化合物、遷移金属化合物及び有機化合物は、同種でも異種であってもよい。

また、本発明の誘電体絶縁材料は、遷移金属酸化物層、希土類金属酸化物層のような金属酸化物層、希土類金属からなる希土類金属層及び有機化合物層からなる群から選ばれる少なくとも2層を有し、同種又は異種の金属、金属酸化物又は



## [0064]

本発明の製造方法は、ナノメートル領域の金属酸化物薄膜及び/又は有機無機ハイブリッド薄膜を極めて均一に製造できるため、次世代の高集積化デバイスを担う重要な基礎技術となる。具体的には、エレクトロニクス分野での高精度の絶縁薄膜の製造技術、オプトエレクトロニクス分野での効率よい反射コート膜の製造技術として利用することができ、微小記憶素子等の製造にも応用されることが期待できる。

### [0065]

本発明の製造方法は、温和な条件下、簡単な操作で、あらゆる形状の表面や大面積の基材に金属酸化物薄膜及び/又は有機無機ハイブリッド薄膜を形成することができる。このため、本発明の製造方法は、生産性が高く、汎用製品のコーティング技術として広く普及することが期待できる。

#### [0066]

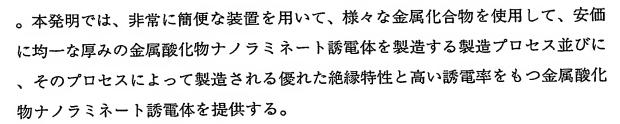
本発明の製造方法は、基材に金属化合物又は有機化合物を吸着(接触)させる という、極めて簡便な手法で短時間に金属酸化物薄膜又は有機化合物薄膜を製造 できるため、特別な設備を必要とせず、高い生産性が期待できる。

#### [0067]

また、本発明の製造方法は、固体表面での飽和吸着に基づいており、金属化合物の濃度や、洗浄、加水分解での温度、時間等を厳密に設定しなくても十分に精密な金属酸化物薄膜を製造することができる。さらに、本発明の製造方法によれば、金属酸化物薄膜の組成や積層構造を設計できるため、様々な誘電体薄膜の製造に用いることができる。

#### [0068]

また、本発明の誘電体絶縁材料のように2種類以上の遷移金属酸化物の超薄層を交互に積層したナノラミネート薄膜は、単層金属酸化物薄膜よりも高い絶縁性及び誘電率を示すことが知られている(代表的な文献:K. Kukli, et. al., J. Appl. Phys. 68, 3737 1996.)。このような材料は、次世代エレクトロニクスまたはオプトエレクトロニクス分野で、非常に有効な材料となると期待されている



#### [0069]

### 【実施例】

以下、本発明の誘電体絶縁薄膜の製造方法及び誘電体絶縁薄膜についてさらに 詳細に説明する。

以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の 趣旨を逸脱しない限り、適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲 は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

#### [0070]

#### (実施例1)

本実施例では、抵抗率  $0.01\sim0.02\,\Omega$  c mのボロンドープした p 型シリコン単結晶の 100 面上に金属酸化物の誘電体絶縁薄膜を作製した。

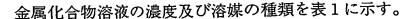
# 1. シリコン基材表面の調製

シリコン基材の表面を四塩化炭素溶液で3分超音波洗浄した後、硫酸及び過酸化水素水を7:3で混合調製したピラナー溶液に10分間浸漬して表面汚染物質を分解除去し、さらにイオン交換水に3分間浸漬することにより洗浄した。洗浄したシリコン基材は、1%フッ酸溶液に浸漬した後、イオン交換水に10分間浸漬してよく濯ぐことにより、酸化皮膜を除去した。得られたシリコン基材を超音波をかけながら30%過酸化水素溶液に1分間浸漬することにより、基材表面に水酸基を形成した。

# [0071]

# 2. 金属酸化物からなる誘電体絶縁薄膜の作製

金属化合物としてチタンプトキシド( $Ti(0-nBu)_4$ )、ジルコニウムイソプロポキシド( $Zr(0-iPr)_4$ )及びタンタルエトキシド( $Ta(0-Et)_5$ )を使用して酸化チタン( $Ti0_2$ )、酸化ジルコニウム( $Zr0_2$ )及び酸化タンタル( $Ta_20_5$ )の金属酸化物からなる誘電体絶縁薄膜を製造した。



### [0072]

### 【表1】

金属化合物	溶媒	濃度(mmol/dm³)
Ti(O-nBu)4	トルエン/エタノール=1/1 混合溶媒	100
Zr(O-iPr)4	トルエン/エタノール=1/1 混合溶媒	70
Ta(O-Et)5	トルエン/エタノール=1/1 混合溶媒	50

#### [0073]

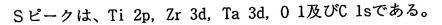
上記のように調製されたシリコン基材を表 1に示される金属酸化物溶液に 3 0  $\mathbb C$ で 3 分間浸漬させ、次いで、 3 0  $\mathbb C$ のエタノールに 1 分間浸漬して洗浄し、過剰の金属アルコキシド分子を除去した後、 3 0  $\mathbb C$ のイオン交換水に 1 分間浸漬して加水分解を行い、最後に窒素ガスを吹き付けて乾燥させることにより金属酸化物ゲル層を析出させた。この析出操作を 2 0 回繰り返すことによりシリコン基材上に金属酸化物ゲル層を逐次形成させた。得られた金属酸化物ゲル層に、酸素圧  $1.83 \times 10^4 Pa$  (183 mbar)、出力 30 Wの条件で酸素プラズマを 40 分間照射した後、窒素雰囲気中  $400 \mathbb C$ で 15 分間熱処理し、金属酸化物の誘電体絶縁薄膜を製造した。

## [0074]

# 3. 走査型電子顕微鏡による誘電体絶縁薄膜の表面状態の観察及び膜厚の測定

得られた各種金属酸化物の誘電体絶縁薄膜の表面及び断面を走査型電子顕微鏡で撮影した写真を図1に示す。図1に示されるように、いずれの薄膜も均一な厚みを有し、平滑で緻密な金属酸化物の超薄膜が形成されていた。このことは、従来の一般的な湿式製膜法(ゾルーゲル法、スピンコート法、スプレー法等)で得られる薄膜(図示せず)が、前駆体溶液中で金属化合物の縮合により生じた粗大粒子が薄膜中に混在するため、粗い薄膜表面となるという事実を考慮しても、本発明の誘電体絶縁薄膜が優れた誘電体絶縁薄膜であることが分かる。

また、得られた誘電体絶縁薄膜の膜厚とXPSのピーク面積から求めた各種の 誘電体絶縁薄膜中の金属原子、酸素原子及び炭素原子のモル比を表2に示す。な お、表2の膜厚は、3個の試料の平均値を示し、また各元素の定量に用いたXP



### [0075]

#### 【表2】

金属酸化物	膜厚(nm)	成分元素割合(at%)
TiO <sub>2</sub>	19	Ti:28, O:67, C:5
ZrO <sub>2</sub>	17	Zr:31, O:66, C:3
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	16	Ta:25, O:69, C:6

## [0076]

表2より、得られた誘電体絶縁薄膜はいずれの膜厚が平均20nm以下であり、また、誘電体絶縁薄膜中の残存炭素量は数パーセントであった。測定試料表面に吸着した有機分子などによる影響、及びPECVD(plasma enhanced CVD)やALDなどの気相析出法によって作製された高品位な誘電体薄膜でさえ3~8%のCを含んでいること(例えば、Y.Kim, et al., J.Appl.Phys., 92, p5443(2002)参照。)を考慮すると、本発明で製造した金属酸化物誘電体薄膜は、非常に薄くかつ純度が高いといえる。

## [0077]

### (実施例2)

<u>遷移金属酸化物からなる誘電体絶縁薄膜の積層薄膜(ナノラミネート誘電体膜</u>)の作製

トルエンとエタノールの1:1混合溶媒に溶かした100mMのチタンプトキシド( $Ti(O-nBu)_4$ )の溶液に、上記の方法により表面に水酸基を形成したシリコン基材を30℃で3分間浸漬させ、次いで30℃のエタノールに1分間浸漬して洗浄し、過剰の金属アルコキシド分子を除去した後、30℃のイオン交換水に1分間浸漬して加水分解を行い、最後に窒素ガスを吹き付けて乾燥させることによって酸化チタンゲル超薄層を析出させた。次に、酸化チタンゲル超薄層を析出した基材を、トルエンとエタノールの1:1混合溶媒に溶かした50mMのタンタルエトキシド( $Ta(OEt)_5$ )の溶液に30℃で3分間浸漬させ、次いで、30℃のエタノールに1分間浸漬して洗浄し、過剰の金属アルコキシド分子を除去した後、30℃のイオン交換水に1分間浸漬して加水分解を行い、最後に窒素ガスを吹

き付けて乾燥させることによって酸化タンタルゲル超薄層を積層させた。以上の酸化チタンゲル超薄層及び酸化タンタルゲル超薄層の交互析出操作を10回繰り返して酸化チタン/酸化タンタルゲル積層薄膜を逐次形成した。得られた積層薄膜を、酸素圧 $1.83\times10^4$ Pa(183mbar)、出力30Wの条件で酸素プラズマを40分間照射した後、窒素雰囲気中400(Cで15分間焼成し、酸化チタン/酸化タンタルの積層薄膜((TiO<sub>2</sub>/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)10)(ナノラミネート誘電体膜)を作製した。

また上記と同様の方法により、トルエンとエタノールの1:1混合溶媒に溶かした50 mMのジルコニウムイソプロポキシド( $Zr(0-iPr)_4$ )の溶液と50 mMのタンタルエトキシド( $Ta(OEt)_5$ )の溶液を用いて、酸化ジルコニウム/酸化タンタルの積層薄膜(ナノラミネート誘電体膜)( $(ZrO_2/Ta_2O_5)_{10}$ )を作製した。

### [0078]

上記の方法により得られた酸化チタン/酸化タンタル積層薄膜及び酸化ジルコニウム/酸化タンタル積層薄膜表面及び断面を走査電子顕微鏡により撮影した写真を図2に示す。図2より、本発明の製造方法で得られた積層薄膜は、実施例1で作製された金属酸化物の誘電体絶縁薄膜と同様に、均一な厚みの緻密な酸化物超薄膜であることが分かる。

## [0079]

また、それぞれの積層薄膜の膜厚と、XPSのピーク面積から求めた積層体中の金属原子、酸素原子及び炭素原子のモル比を表3に示す。

### [0080]

## 【表3】

積層薄膜	成分元素の割合 (at%)	膜厚(nm)
(TiO <sub>2</sub> /Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>10</sub>	Ti:17, Ta:11, O:65, C:7	22
(ZrO <sub>2</sub> /Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>10</sub>	Zr:15, Ta:12, O:66, C:7	21

## [0081]

表3より、いずれの積層膜も実施例1の場合と同様に、残存有機(炭素)成分は極微量であり、高純度の金属酸化物薄膜が形成されたことが分かる。



### (実施例3)

## 遷移金属/希土類金属酸化物からなる誘電体絶縁薄膜の積層薄膜の作製

トルエンとエタノールの1:1混合溶媒に溶かした100mMのチタンブトキシド  $(Ti(0Bu)_4)$  の溶液に、実施例1に記載の方法により表面に水酸基を形成したシリコン基板を30℃で3分間浸漬させ、次いで30℃のエタノールに1分間浸漬して洗浄し、過剰のチタンブトキシド分子を除去した。次いで、30℃のイオン交換水に1分間浸漬して加水分解を行い、最後に窒素ガスを吹き付けて乾燥させることによって酸化チタンゲル超薄層を析出させた。続いて、酸化チタンゲル超薄層を析出させた基板を1mMの硝酸ランタン( $(La(NO_3)_3)_3$ 0H20)水溶液に20℃で1分間浸漬して、酸化ランタンゲルを析出させた後、イオン交換水中に1分間浸漬して、過剰の水和ランタンイオンを除去し、さらに酸化ランタンゲルの加水分解を促進することにより、酸化ランタンゲル超薄層を形成した。

以上の酸化チタンゲル超薄層及び酸化ランタンゲル超薄層の交互析出操作を 100 回繰り返すことにより、酸化チタン/酸化ランタンゲルの積層膜を形成した。 得られた積層膜を酸素分圧 183 m b a r、プラズマ出力 30 Wの条件で酸素プラズマを 30 分間照射した後、窒素雰囲気中 400 ℃で 15 分間熱処理し、酸化チタン/酸化ランタン積層薄膜 ( $(Ti0_2/La_20_3)_{10}$ ) を作製した。

さらに、上記と同様の方法で、トルエンとエタノールの1:1混合溶媒に溶かした50 mMのジルコニウムイソプロポキシド( $Zr(0-iPr)_4$ )の溶液と1 mMの硝酸ランタン( $La(NO_3)_3$   $6H_20$ )水溶液を用いて、酸化ジルコニウム/酸化ランタン積層薄膜( $(ZrO_2/La_2O_3)_{10}$ )を作製した。

さらに上記と同様の方法で、トルエンとエタノールの1:1混合溶媒に溶かした100mMのチタニウムプトキシド( $Ti(0-nBu)_4$ )、1mMの硝酸ランタン( $La(NO_3)_3\cdot 6H_20$ )水溶液及びトルエンとエタノールの1:1混合溶媒に溶かした50mMのタンタルエトキシド( $Ta(0Et)_5$ )の溶液を用いて酸化ジルコニウム/酸化ランタン/酸化タンタル積層薄膜(( $ZrO_2/La_2O_3/Ta_2O_5$ )6)を作製した。

上記方法で得られた酸化チタン又は酸化ジルコニウム/酸化ランタン積層薄膜 及び酸化ジルコニウム/酸化ランタン/酸化タンタル積層薄膜の表面及び断面を 走査電子顕微鏡により撮影した写真を図3に示す。図3より、本発明の製造方法 で得られた積層薄膜は、いずれも均一な厚みの緻密な薄膜であることが分かる。

また、それぞれの積層薄膜の膜厚、並びにXPSのピーク面積から求めた両積 層膜中の金属原子、酸素原子及び炭素原子のモル比を表4に示す。

### [0083]

## 【表4】

積層薄膜	成分元素の割合(at%)	膜厚(nm)
(TiO <sub>2</sub> /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>10</sub>	Ti:24, La:8, O:64, C:4	18
(ZrO <sub>2</sub> /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>10</sub>	Zr:21, La:9, O:63, C:7	17
(TiO <sub>2</sub> /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>6</sub>	(TiO <sub>2</sub> /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>6</sub> Ti:16, La:3, Ta:9,O:65, C:7	

## [0084]

表4より、いずれの積層薄膜も、実施例1及び2の場合と同様、残存有機(炭素)成分が極微量であり、高純度の金属酸化物薄膜が形成されたことが分かる。

## [0085]

#### (実施例4)

# シリカ/有機分子ハイブリッド誘電体絶縁薄膜の作製

本実施例では、低誘電率物質として知られているシリカ (SiO<sub>2</sub>) を用いて、シリカ/有機分子ハイブリッド誘電体絶縁膜を作製した。

シリコンエトキシド、エタノール、水及び塩酸を1:8:4:0.007の比で混合し、24時間撹拌した後、この溶液100mlに対し、シリコンエトキシドの加水分解重合を促進する触媒として、アンモニア(NH4)の0.1mol/L水溶液を4ml添加し、さらに1時間攪拌してシリコンエトキシドゾルを調製した。このシリコンエトキシドゾルに、実施例1の方法により作製した表面に水酸基を有するシリコン基板を50℃で3分間浸漬させ、次いで、50℃のエタノールに1分間浸漬して洗浄し、過剰のチタンブトキシド分子を除去した後、50℃のイオン交換水に1分間浸漬して加水分解を行い、最後に窒素ガスを吹き付けて乾燥させることによってシリカゲル超薄層を析出させた。次に、シリカゲル超薄層を析出させた基板を、1mg/mlのポリジアリルジメチルアンモニウム塩酸塩(PDDA)の水溶液に20℃で1分間浸漬して、PDDAを静電吸着させた後

、イオン交換水中に1分間浸漬して過剰の高分子を除去し、PDDA超薄層を形成した。以上のシリカゲル超薄層及びPDDA超薄層の交互析出操作を10回繰り返すことにより、シリカゲル/PDDA積層薄膜を形成した。得られた積層薄膜を、方法A:酸素圧183mbar、プラズマ出力30Wの条件で酸素プラズマを40分間照射、及び方法B:酸素圧183mbar、プラズマ出力30Wの条件で酸素プラズマを40分間照射後、窒素雰囲気中400℃で15分間焼成処理してシリカ/有機分子ハイブリッド誘電体絶縁薄膜を製造した。

上記方法により製造したシリカ/有機分子ハイブリッド誘電体絶縁薄膜表面及び断面を走査型電子顕微鏡により撮影した写真を図4に示す。図4より、上記方法A及びBのいずれの場合も均一な厚みを有する緻密なシリカ/有機分子ハイブリッド誘電体絶縁薄膜が得られたことが分かる。

また、上記方法A及びBで処理したシリカ/有機分子ハイブリッド誘電体絶縁 薄膜の膜厚及びXPSのピーク面積から求めた絶縁膜中のシリコン、炭素及び酸素の成分割合を表5に示す。

### [0086]

#### 【表5】

処理法	組成 (at%)	膜厚(nm)
方法 A	Si:9, C:61, O:30	14
方法 B	Si:18, C:36, O:46	12

#### [0087]

表5より、方法A及びBのいずれの方法で得られたシリカ/有機分子ナノハイブリッド誘電体絶縁薄膜も20 nm以下のハイブリッド薄膜を形成できたことが分かる。

#### [0088]

#### (実施例5)

#### 金属酸化物薄膜の誘電率の測定

(1) Al金属-金属酸化物誘電体絶縁薄膜-Si基板 (MIS) キャパシターの作成 実施例1で作製した金属酸化物誘電体絶縁薄膜の誘電率及び絶縁特性を評価す るために、シリコン基板上に形成した金属酸化物誘電体絶縁薄膜上に、アルミニウム電極を真空蒸着法によって形成し、MIS (metal-insulator-semiconductor) キャパシターを作製した。アルミニウムの蒸着は、金属酸化物誘電体絶縁薄膜の表面をステンレス製鋳型で覆い、膜厚計で蒸着厚みを制御しながら行い、それによって直径 $3\,\mathrm{mm}$ 、厚み $1\,5\,0\,\mathrm{nm}$ のアルミニウムボタン電極を形成した。

## (2) 金属酸化物誘電体薄膜の誘電率の測定

実施例1で製造した金属酸化物誘電体絶縁薄膜の比誘電率をインピーダンス分光法によって決定した。インピーダンス分光測定は、上記MISキャパシターを用いて、アルミニウムボタン電極及びシリコン基板を電極とする2端子法によって行った。トータルインピーダンス(|Z|)と電流-電圧位相差(φ)とを交流周波数に対しプロットした結果を図5に示した。

図 5 において、( $\bullet$ ) はトータルインピーダンス(|Z|)の実測値、( $\times$ ) は電流 - 電圧位相差( $\phi$ ) の実測値をそれぞれ示している。図 5 より  $10^{-1}$   $\sim 10^{-1}$   $\sim$ 

## [0089]

図6にMISキャパシターのインピーダンス応答に対する等価回路を示す。図6にKI の  $K_m$  は金属酸化物誘電体絶縁薄膜の交流抵抗であり、 $K_m$  は金属酸化物誘電体絶縁薄膜の静電容量である。また $K_i$  は、金属酸化物誘電体絶縁薄膜と電極の界面における電気抵抗である。図6のような等価回路のインピーダンス $K_m$  は次式 (1)によって表される。

[0090]

【数1】

$$Z = R_i + \frac{1}{j\omega C_m + \frac{1}{R_-}} \tag{1}$$

[0091]

さらに式(1)を展開すると、インピーダンスZは次式(2)の複素数で表

される。

[0092]

【数2】

$$Z = X_{1} + jX_{2}$$

$$X_{1} = R_{i} + \frac{R_{m}}{1 - \varpi^{2} C_{m}^{2} R_{m}^{2}} \qquad X_{2} = \frac{\varpi C_{m} R_{m}^{2}}{1 - \varpi^{2} C_{m}^{2} R_{m}^{2}}$$
(2)

[0093]

但し、数式 (1) 及び (2) 中、jは虚数因子、 $\omega$ は交流周波数をそれぞれ示す。

[0094]

図 6 に示した等価回路の主たるインピーダンスの大きさ(トータルインピーダンス) |Z|、及び電流ー電圧位相( $\phi$ )は、交流周波数 $\omega$ の関数として次式(3) のように表される。

[0095]

【数3】

$$|Z| = \sqrt{X_1^2 + X_2^2}$$

$$\varphi = \tan^{-1} \frac{X_2}{X_1}$$
(3)

[0096]

式(3)により $R_m$ 、 $C_m$ 及び $R_i$ を可変パラメーターとして、理論トータルインピーダンス及び電流ー電圧位相差曲線を測定曲線に適合するように最小二乗法で計算することによって、酸化チタン薄膜の抵抗( $R_m$ )及び静電容量( $C_m$ )を決定した。図6の等価回路モデルにより最小二乗法によって計算された酸化チタン薄膜の理論インピーダンスと位相差曲線とを図5に実線で示した。図5に示されるとおり、実測値と計算値とはよく一致しており、その誤差は1%未満であった。

以上の解析により、酸化チタン薄膜の交流抵抗及び静電容量を決定した。また  $C_m$ から、実施例 1 で得られた酸化チタン誘電体膜厚(d)とM I S キャパシター 電極面積(S=0.0707  $cm^2$ )を用いて式(4)により比誘電率を決定した。

[0097]

【数4】

$$C = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 S}{d} \tag{4}$$

[0098]

式 (4) 中、 $\epsilon_r$ 及び $\epsilon_0$ は、それぞれ比誘電率及び真空の誘電率である。

[0099]

以上のインピーダンス解析から決定された、酸化チタン誘電体絶縁薄膜の静電容量  $(C_m)$ 、交流抵抗  $(R_m)$  並びに比誘電率  $(\epsilon_r)$  を表 6 に示す。

また、酸化ジルコニウム及び酸化タンタルの誘電体絶縁薄膜についても、上記と同様な方法でインピーダンス分光測定及び解析を行った。それぞれの静電容量  $(C_m)$ 、交流抵抗  $(R_m)$  及び比誘電率  $(\epsilon_r)$  を表 6 に示す。

[0100]

### 【表 6 】

誘電体絶縁薄膜	$R_m(\Omega)$	C <sub>m</sub> (nF)	εr
TiO <sub>2</sub>	$3.02 \times 10^6$	94.7	29
ZrO <sub>2</sub>	$3.20\times10^7$	51.1	15
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	$1.30 \times 10^{8}$	49.3	14

#### [0101]

表 6 より本発明の製造方法で得られた金属酸化物誘電体絶縁薄膜の比誘電率は、いずれも A L D や M B E 等の気相析出法により得られた金属酸化物薄膜の比誘電率に匹敵するほどの高誘電率の酸化物誘電体薄膜が得られた。これは、本発明の製造方法が比較的低温下で焼成処理することより金属酸化物誘電体絶縁薄膜を形成しているため、S i / 酸化物界面にS i O x 低誘電率相が形成されなかったこと、また表面ブルーゲル法により分子レベルの酸化物ゲル超薄相を積層してボトムアップ式の薄膜形成を行っているため、スピンコートのようなトップダウン式のプロセスで形成した薄膜よりも高密度な薄膜が形成されたこと等の理由により高誘電率の酸化物誘電体薄膜が得られたものと考えられる。

## [0102]



## 金属酸化物ナノラミネート誘電体膜の誘電率の測定

実施例 2 及び 3 で作製した金属酸化物の積層薄膜の比誘電率をインピーダンス分光法によって決定した。インピーダンス分光測定及び解析の方法は、実施例 5 の方法と同様に行った。酸化チタン/酸化タンタル積層薄膜のトータルインピーダンス(|Z|)及び電流一電圧位相差( $\phi$ )を交流周波数に対し、プロットした結果を図 7 に示す。

また、そのインピーダンス解析より得られた静電容量( $C_m$ )、交流抵抗( $R_m$ )及び比誘電率( $\epsilon_r$ )を表7に示す。さらに、その他の実施例2及び3で作製した金属酸化物の積層薄膜のインピーダンス解析の結果を表7に示す。

### [0103]

### 【表7】

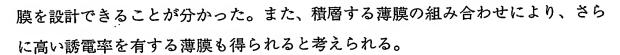
積層薄膜	$R_m(\Omega)$	C <sub>m</sub> (nF)	٤r
(TiO <sub>2</sub> /Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>10</sub>	1.46 ×10 <sup>7</sup>	91.6	32
(TiO <sub>2</sub> /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>10</sub>	$2.29 \times 10^{8}$	113	33
(ZrO <sub>2</sub> /Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>10</sub>	$1.77 \times 10^{9}$	51.0	18
(ZrO <sub>2</sub> /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>10</sub>	$9.93 \times 10^{7}$	77.8	21
(TiO <sub>2</sub> /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>6</sub>	$1.22 \times 10^{8}$	93.2	30

### [0104]

表 7 より  $(Ti0_2/Ta_20_5)_{10}$ 及び $(Zr0_2/Ta_20_5)_{10}$ は、 $Ti0_2$ 、 $Zr0_2$ 及び $Ta_20_5$ 単相の 薄膜よりも高い比誘電率を示している。また、 $(Ti0_2/La_20_3)_{10}$ 及び $(Zr0_2/La_20_3)_{10}$ は、誘電率が $Ti0_2$ 、 $Zr0_2$ 薄膜よりもそれぞれ 10%及び 20%増加している。

これまでに $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 及び $Ta_2O_5$ 薄膜にHf、Nb、Snなどを添加するとことにより、高い誘電率の酸化物誘電体薄膜を得た報告はある(例えば、R. B. van Dover et al., Nature, 392, 162 (1998), H. Zhang et al., J. Appl. Phys., 87, 1921 (2000))。しかしながら、20n 無程度の超薄膜材料では、誘電率 30n を超える誘電体薄膜の報告例は見当たらない。また、 $(TiO_2/La_2O_3)_{10}$ 及び( $ZrO_2/La_2O_3)_{10}$ のような超薄膜材料を作製した例も見当たらない。

以上のことから、本発明の製造方法を用いれば、誘電率が30以上の誘電体薄



#### [0105]

#### (実施例7)

## シリカ/有機分子ナノハイブリッド誘電体薄膜の誘電率

実施例 4 で作製したシリカ/有機分子ナノハイブリッド誘電体絶縁薄膜の比誘電率を、インピーダンス分光法によって決定した。インピーダンス分光測定及び解析の方法は、実施例 5 の方法と同様に行った。実施例 4 で作製したハイブリッド誘電体薄膜のトータルインピーダンス(|Z|)及び電流一電圧位相差( $\phi$ )を交流周波数に対してプロットした結果を図 8 に示す。また、そのインピーダンス解析結果を、方法A及び方法Bで得られた薄膜の結果と共に表 8 に示す。

#### [0106]

### 【表8】

処理法	· R <sub>m</sub> (Ω)	C <sub>m</sub> (nF)	٤r
方法A	$1.50 \times 10^6$	36.7	8.9
方法B	$3.76\times10^7$	21.2	5.6

## [0107]

表8より、いずれ処理方法で処理した場合も $SiO_2$ の誘電率( $\epsilon_r$ =3.9)よりも高いが、組み合わせる高分子の種類を工夫すれば、さらに小さな誘電率の薄膜を製造することも可能であると考えられる。

## [0108]

#### (実施例8)

#### 誘電体絶縁薄膜の絶縁特性

実施例  $1 \sim 4$  で作製した各誘電体絶縁薄膜の漏れ電流密度と電場曲線の関係を図 9 に示す。図 9 において、(a) は、単層の場合における漏れ電流密度と電場曲線関係を示し、(+) は $TiO_2$ 、 $(\triangle)$  は ZrO及び ( $\blacksquare$ ) は $Ta_2O_5$ をそれぞれ表す。(b) は、積層の場合における漏れ電流密度と電場曲線関係を示す。 $(\nabla)$  は $(TiO_2/Ta_2O_5)_{10}$ 、 $(\square)$  は $(TiO_2/Ta_2O_3)_{10}$ 、 $(\blacksquare)$  は $(ZrO_2/Ta_2O_5)_{10}$ 及び  $(\blacksquare)$  は $(\Box)$ 

 $TiO_2/La_2O_3)_{10}$ をそれぞれ表す。また(c)は、 シリカ/有機無機ハイブリッド誘電体絶縁薄膜 $(SiO_2/PDDA)_{20}$ における漏れ電流密度と電場曲線関係を示し、(+ )は方法A、( $\diamondsuit$ )は方法Bをそれぞれ表す。また、それらの $1\,\mathrm{MV}\,\mathrm{c}\,\mathrm{m}^{-1}$ の電場を印加したときの漏れ電流密度の値を表 $9\,\mathrm{c}$ に示す。

#### [0109]

#### 【表9】

誘電体絶縁薄膜	漏れ電流密度 (/A cm <sup>-2</sup> )
${ m TiO_2}$	1.6 × 10 <sup>-3</sup>
ZrO <sub>2</sub>	9.0 × 10 <sup>-6</sup>
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8.1 × 10 <sup>-6</sup>
(TiO <sub>2</sub> /Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>10</sub>	$1.9 \times 10^{-4}$
(TiO <sub>2</sub> /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>10</sub>	$3.3  imes 10^{-6}$
(ZrO <sub>2</sub> /Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>10</sub>	$1.1  imes 10^{-7}$
(ZrO <sub>2</sub> /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>10</sub>	3.1 × 10 <sup>-6</sup>
(TiO <sub>2</sub> /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>6</sub>	4.5 × 10 <sup>-7</sup>
(SiO <sub>2</sub> /PDDA) <sub>10</sub> (方法 A)	1.7 × 10 <sup>-4</sup>
(SiO <sub>2</sub> /PDDA) <sub>10</sub> (方法 B)	5.1 × 10 <sup>-6</sup>

#### [0110]

表9より単層の誘電体絶縁薄膜と多層の積層薄膜とを比較すると、複数の種類の金属酸化物からなる誘電体絶縁薄膜を積層すると、漏れ電流が減少した。特に $Ti0_2$ 誘電体絶縁薄膜の漏れ電流は $10^{-3}$ と大きいが、 $(Ti0_2/La_2O_3)_{10}$ では $10^{-6}$ オーダー、つまり3桁も減少していた。また、 $Zr0_2$ 系でも多層化することにより1 桁ほど減少していた。これは、本発明の製造方法が低温で焼成処理(400℃)を行っているため、 $Si0_2$ -界面層はほとんど成長していないと考えられること、また得られた金属酸化物の誘電体絶縁薄膜は、緻密であり、かつ漏れ電流の原因となる不純物有機成分が非常に少ない。これらの理由から、本発明の酸化物誘電体薄膜における高い絶縁特性は、Si 基板/誘電体界面構造に由来するのではなく、酸化物誘電体薄膜それ自体の性質であるといえる。

一方、SiO<sub>2</sub>/PDDA薄膜は、多量の有機成分を含み、かつ12nm程度の厚みにもかかわらず、優れた絶縁特性を示した。このような高い絶縁性を有する有機無



DRAMデバイスとしての実用限界が、10-6程度とされていることを考慮すると、本発明で製造した誘電体絶縁薄膜、特に積層薄膜は、絶縁キャパシターとして応用可能であるといえる。

#### [0111]

#### 【発明の効果】

以上、説明したように、本発明の製造方法は、ナノメートル領域の均一な金属酸化物誘電体絶縁薄膜を温和な条件下で、かつ簡単な操作で、あらゆる形状の表面や大面積の基板上に製造することができる。また、本発明の製造方法は、多様な積層構造及び組成を有する金属層、金属酸化物層、有機無機ナノハイブリッド層を設計でき、それにより様々な誘電率の誘電体絶縁薄膜を製造することができる。さらには、これらの誘電体絶縁薄膜は非常に優れた絶縁性を持っており、数十ナノメートルほどの厚みでありながら、誘電体絶縁膜材料として十分機能する

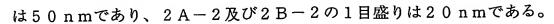
#### [0112]

これらの他に類のない特長を有する本発明の製造方法及び誘電体絶縁材料は、 次世代の高集積化デバイスを担う重要な基盤技術として、汎用製品の様々な誘電 体膜コーティング技術として、新しいオプトエレクトロニクス特性を有する薄膜 材料を製造する手段として、各種の分野に応用されることが期待できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の酸化チタン誘電体超薄膜の表面(1A-1)及び断面(1A-2)、酸化ジルコニウム誘電体超薄膜の表面(1B-1)及び断面(1B-2)、並びに酸化タンタル誘電体超薄膜の表面(1C-1)及び断面(1C-2)の走査電子顕微鏡写真である。1A-1、1B-1及び1C-1の1目盛りは50nmであり、1A-2、、1B-2及び1C-2の1目盛りは20nmである。

【図2】 本発明の酸化チタン/酸化タンタル積層薄膜の表面(2A-1)及び断面(2A-2)、並びに酸化ジルコニウム/酸化タンタル積層薄膜の表面(2B-1)及び断面(2B-2)の走査電子顕微鏡写真である。2A-1及び2B-1の1目盛り



- 【図3】 本発明の酸化チタン/酸化ランタン積層薄膜の表面(3A-1)及び断面 (3A-2)、並びに酸化ジルコニウム/酸化ランタン積層薄膜の表面(3B-1)及び断面 (3B-2) の走査電子顕微鏡写真である。3A-1及び3B-1の1目盛りは50nmであり、3A-2及び3B-2の1目盛りは20nmである。
- 【図4】 本発明の製造方法における処理方法Aを行って作製したシリカ/PDDAハイブリッド誘電体絶縁薄膜の表面(方法A-1)及び断面(方法A-2)、お並びに処理方法Bを行って作製したシリカ/PDDAハイブリッド誘電体絶縁薄膜の表面(方法B-1)及び断面(方法B-2)の走査電子顕微鏡写真である。方法A-1及び方法B-1の1目盛りは50nmであり、方法A-2及び方法B-2の1目盛りは20nmである。
- 【図5】 本発明の酸化チタン誘電体絶縁薄膜のインピーダンスボードプロットである。
- 【図 6 】 本発明におけるアルミニウムー金属酸化物誘電体絶縁薄膜ーシリコン半導体基板 (MIS) キャパシターのインピーダンス応答に対する等価回路モデルである。
- 【図7】 酸化チタン/酸化タンタル積層薄膜のインピーダンスボードプロットである。
- 【図8】 方法Aにより処理したシリカ/PDDAハイブリッド誘電体薄膜のインピーダンスボードプロットである。
- 【図9】 本発明の金属酸化物誘電体絶縁薄膜の漏れ電流密度を示す説明図である。



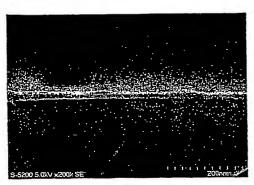
図面

【図1】

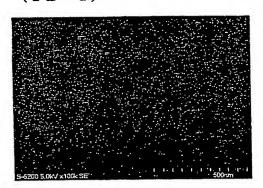
(1A-1)



(1A-2)



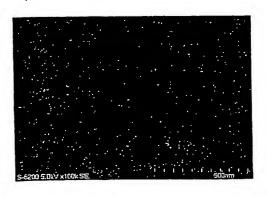
(1B-1)



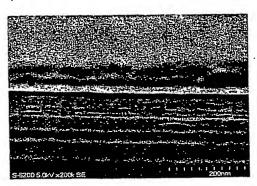
(1B-2)



(1C-1)

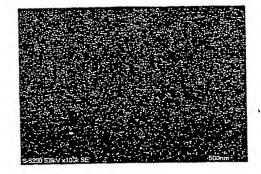


(1C-2)

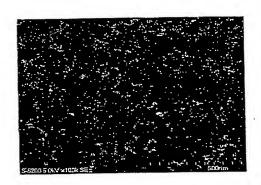








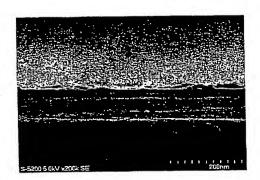
(2B-1)



(2A-2)



(2B-2)

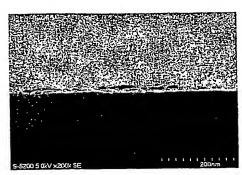




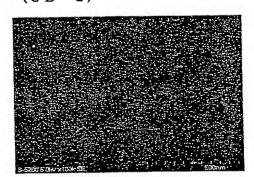
(3A-1)



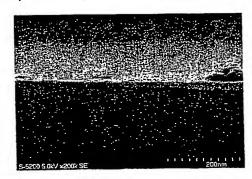
(3A-2)



(3B-1)

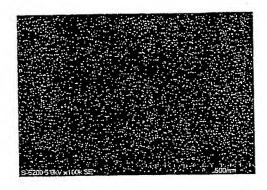


(3B-2)

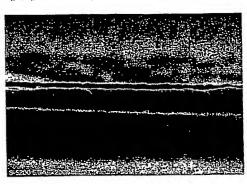


【図4】

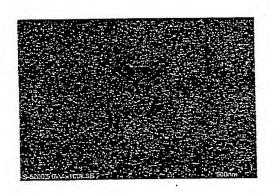
(方法A-1)



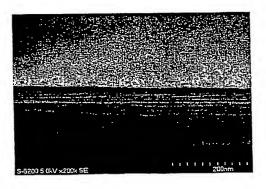
(方法A-2)



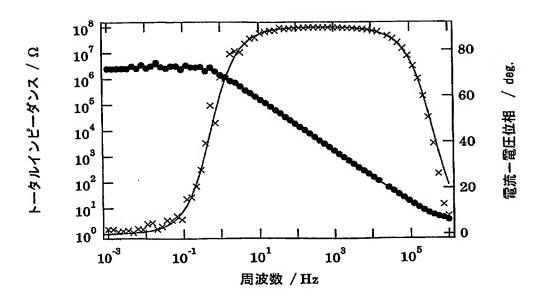
(方法B-1)



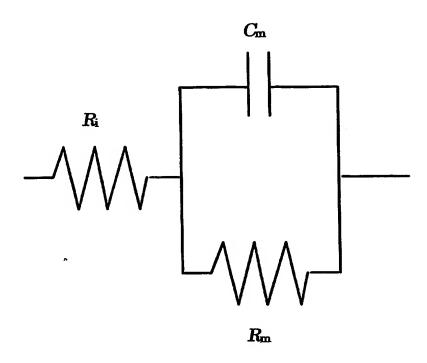
(方法B-2)



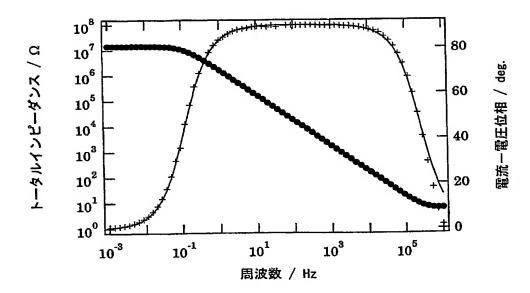
【図5】



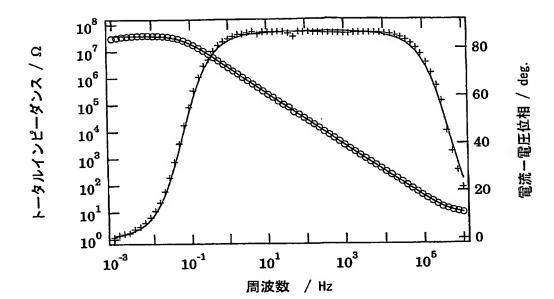




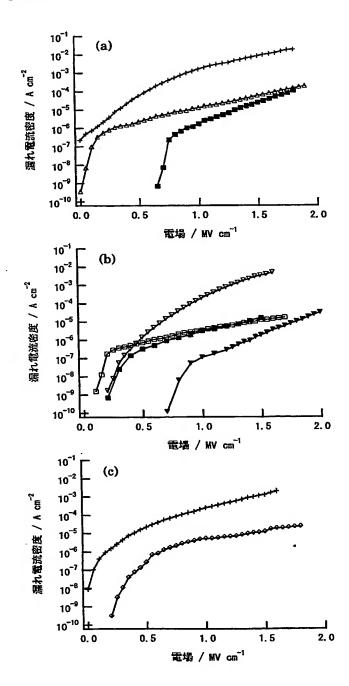
【図7】











【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 簡便な操作で、汎用性があり、かつ様々な誘電率を有し、精密な膜厚制御及び組成、構造、厚さ等の制御が可能な誘電体絶縁薄膜の製造方法、及び所望の誘電率を有する希土類金属酸化物又は有機化合物からなる薄膜を含む誘電体絶縁材料の提供。

【解決手段】 表面に水酸基を有するか又は表面に水酸基を導入した基材に、

水酸基と縮合反応し、かつ加水分解により水酸基を生成し得る官能基を有する金属化合物を吸着させる工程Aと、基材表面から過剰な金属化合物を除去する工程Bと、金属化合物を加水分解して金属酸化物層を形成する工程Cと、金属酸化物層を酸素プラズマ処理、オゾン酸化処理、焼成処理及び急熱酸化処理からなる群から選ばれる少なくとも一種の処理方法で前記層を処理することにより誘電体絶縁薄膜を得る工程Dとを有し、又は基材上に、比誘電率が1~100、1MVcm<sup>-1</sup>の電場を印加したときの電流密度が10<sup>-12</sup>~10<sup>-3</sup>/Acm<sup>-2</sup>である希土類金属酸化物薄膜又は有機化合物薄膜及び遷移金属酸化物薄膜を有する。

【選択図】

図1

【書類》

【書類名】 出願人名義変更届(一般承継)

 【提出日】
 平成15年12月 1日

 【あて先】
 特許庁長官殿

【事件の表示】

【出願番号】 特願2003-85193

【承継人】

【識別番号】 503359821

【住所又は居所】 埼玉県和光市広沢2番1号 【氏名又は名称】 独立行政法人理化学研究所

【承継人代理人】

【識別番号】 100075812

【弁理士】

【氏名又は名称】 吉武 賢次

【提出物件の目録】

【物件名】 権利の承継を証明する書面 1

【援用の表示】 平成15年11月20日提出の特許第1575167号外98件

にかかる一般承継による特許権の移転登録申請書

【物件名】 登記簿謄本 1

【援用の表示】 平成15年11月20日提出の特許第1575167号外98件

にかかる一般承継による特許権の移転登録申請書

【物件名】 委任状 1

【物件名】

委任状

【添付書類】\*\*;。

委 任 状



私は、

識別番号 100075812 弁理士 吉 武 賢 次 氏 を代理人と定めて下記事項を委任する。

95434

- 1 別紙目録に記載の特許出願に関する出願人名義変更届をする件
- 2. 上記各項の手続を処理するため復代理人を選任及び解任する件

以上

平成 / 5年 / / 月 / 9日

住所又は居所 埼玉県和光市広沢2番1

氏名又は名称 独立行政法人 理化学的

代表者 理事長野依良

# 目録(1)

<ul> <li>特題図63-235737</li> <li>特題平05-044143</li> <li>特題平05-0147257</li> <li>特題平05-0127257</li> <li>特題平05-127258</li> <li>特題平05-127258</li> <li>特題平08-0026368</li> <li>特題平05-306164</li> <li>特題平05-306164</li> <li>特題平05-328611</li> <li>特題平08-041279</li> <li>特題平08-041279</li> <li>特題平05-328611</li> <li>特題平08-041279</li> <li>特題平06-3186164</li> <li>特題平08-045903</li> <li>特題平06-035100</li> <li>特題平08-070071</li> <li>特題平06-035100</li> <li>特題平08-070071</li> <li>特題平06-061792</li> <li>特題平06-061792</li> <li>特題平08-070071</li> <li>特題平06-069150</li> <li>特題平08-116473</li> <li>特観平06-111624</li> <li>特観平08-1116473</li> <li>特観平08-1116473</li> <li>特観平08-111624</li> <li>特観平08-121100</li> <li>特観平08-121100</li> <li>特銀平08-121100</li> <li>特銀平08-121100</li> <li>特銀平08-121100</li> <li>特銀平08-12160</li> <li>特銀平08-1250</li> <li>特銀平08-1250</li> <li>特銀平08-1260</li> <li>特銀平08-12700</li> <li>特銀平08-12700</li> <li>特銀平08-12300</li> <li>特銀平08-12307</li> <li>特銀平08-12300</li> <li>特銀平08-12500</li> <li>特銀甲08-22650</li> <li>特銀甲08-22650</li> <li>特銀甲08-22650</li> <li>特銀甲08-22651</li> <li>特銀甲08-22660</li> <li>特銀甲08-22660</li> <li>特銀甲08-22660</li> <li>特銀甲08-22660</li> <li>特銀</li></ul>				
4. 特顯平05-127258 4. 特顯平05-127258 5. 特顯平08-030850 6. 特顯平05-3206164 7. 特顯平05-3328611 8. 特顯平06-3328611 8. 特顯平06-035100 59. 特顯平08-045903 10. 特顯平06-035100 59. 特顯平08-070071 11. 特顯平06-061792 11. 特顯平06-061793 12. 特顯平06-069150 62. 特顯平08-1123475 13. 特顯平06-069150 63. 特顯平08-1123475 14. 特顯平06-069150 65. 特顯平08-1123475 15. 特顯平08-112100 65. 特顯平08-1123475 16. 特顯平08-1250 62. 特顯平08-1123475 18. 特顯平08-125100 65. 特顯平08-123475 19. 特顯平08-1250 62. 特顯平08-116473 13. 特顯平08-125100 65. 特顯平08-1123475 14. 特顯平08-125100 65. 特顯平08-123475 14. 特顯平08-125100 65. 特顯平08-123475 14. 特顯平08-1258670 15. 特顯平08-1145908 66. 特顯平08-132846 17. 特顯平08-1258670 18. 特顯平08-1258670 19. 特顯平08-165752 20. 特顯平08-165752 21. 特顯平08-165752 22. 特顯平06-235742 23. 特顯平08-165752 24. 特顯平06-235742 25. 特顯平06-235742 26. 特顯平08-236742 27. 特顯平08-236742 28. 特顯平06-235742 29. 特顯平08-236742 31. 特顯平08-236742 32. 特顯平06-235742 33. 特顯平08-23603 33. 特顯平08-2216508 34. 特顯平06-244764 74. 特顯平08-223668 35. 特顯平06-2352942 76. 特顯平08-236685 31. 特顯平06-2352942 76. 特顯平08-236685 31. 特顯平06-23333 38. 特顯平06-238803 38. 特顯平08-231066 39. 特顯平08-323795 30. 特顯平08-236685 31. 特顯平06-23334 32. 特顯平06-2352942 33. 特顯平06-2352942 34. 特顯平08-3233442 35. 特顯平08-3233442 36. 特顯平08-3233442 36. 特顯平08-3233442 36. 特顯平08-3233442 37. 特顯平08-3233442 38. 特顯平08-3233442 38. 特顯平08-3233442 39. 特顯平07-214659 39. 特顯平08-315093 38. 特顯平07-22684 39. 特顯平07-2282716 39. 特顯平09-019968 34. 特顯平07-2282716 34. 特顯平09-019968 34. 特顯平07-2282716 36. 特顯平09-019968 38. 特顯平09-019968 38. 特顯平07-288716 39. 特顯平09-019968 38. 特顯平09-019969	1.	特願昭63-235737		特願平07-327372
<ul> <li>特願平05-127258</li> <li>特願平05-213675</li> <li>特願平08-041279</li> <li>特願平08-041279</li> <li>特願平08-041279</li> <li>特願平08-041279</li> <li>特願平08-041279</li> <li>特願平08-045903</li> <li>特願平08-045903</li> <li>特願平08-061700</li> <li>特願平08-061792</li> <li>特願平08-061792</li> <li>特願平08-061793</li> <li>特願平08-061793</li> <li>特願平08-061793</li> <li>特願平08-061793</li> <li>特願平08-116473</li> <li>特願平08-069150</li> <li>特願平08-121100</li> <li>特願平08-116473</li> <li>特願平08-111624</li> <li>特願平08-111624</li> <li>特願平08-111624</li> <li>特願平08-1158670</li> <li>特願平08-1158670</li> <li>特願平08-1158670</li> <li>特願平08-1158670</li> <li>特願平08-1158670</li> <li>特願平08-1158670</li> <li>特願平08-1158670</li> <li>特願平08-1158670</li> <li>特願平08-165752</li> <li>特願平08-235742</li> <li>特願平08-235742</li> <li>特願平08-23678</li> <li>特願平08-23678</li> <li>特願平08-2380</li> <li>特願平08-216506</li> <li>特願平08-216506</li> <li>特願平08-216506</li> <li>特願平08-216506</li> <li>特願平08-216506</li> <li>特願平08-2255</li> <li>特願平08-2255</li> <li>特願平09-0255</li> <li>特願平08-3255</li> <li>特願平08-3256</li> <li>特願平08-3256</li> <li>特願平09-01996</li> <li>特願平09-01996</li> <li>特願平09-01996</li> <li>特願平09-01996</li> <li>特願平09-01996</li> <li>特願平09-01996</li> <li>特願平09-01996</li> <li>特願平09-01996</li> <li>特願平09-01996</li></ul>	2.	特願平05-044143		
4. 特願平05-127258 5. 特願平05-306164 5. 特願平05-330676 6. 特願平05-336746 8. 特願平05-336746 8. 特願平06-035100 59. 特願平08-045715 10. 特願平06-061792 11. 特願平06-061793 12. 特願平06-069150 13. 特願平06-069150 14. 特願平06-0111624 15. 特願平06-0597098 16. 特願平08-123475 16. 特願平06-111624 16. 特願平06-1558670 17. 特願平06-158670 18. 特願平06-158671 18. 特願平06-158671 19. 特願平06-165751 20. 特願平06-165751 20. 特願平06-165751 21. 特願平06-165751 22. 特願平06-165752 23. 特願平06-2335742 24. 特願平06-2348486 25. 特願平06-235742 26. 特願平06-235742 27. 特願平06-235742 28. 特願平06-235742 29. 特願平06-235742 21. 特願平06-165751 22. 特願平06-165751 23. 特際中06-238742 24. 特際中06-238742 25. 特願平06-238742 26. 特願平06-238742 27. 特願平08-196331 28. 特願平06-252942 29. 特願平06-252942 20. 特願平06-301372 29. 特願平06-3248486 25. 特願平06-3248486 26. 特願平06-3248486 27. 特願平06-3248486 28. 特願平06-258795 30. 特願平08-226255 31. 特願平06-324890 31. 特願平08-324490 32. 特願平06-3248486 33. 特願平08-2262051 34. 特願平06-3248486 35. 特願平08-23668 36. 特願平08-3216508 37. 特願平08-323668 38. 特願平08-323668 39. 特願平06-324490 31. 特願平06-3248486 31. 特願平08-323668 32. 特願平08-323795 30. 特願平08-323668 31. 特願平06-324890 32. 特願平06-324890 33. 特願平08-323668 34. 特願平08-323668 35. 特願平08-323668 36. 特願平08-324490 38. 特願平08-323668 39. 特願平08-324490 39. 特願平08-323668 30. 特願平08-324490 31. 特願平08-323668 31. 特願平08-323668 32. 特願平08-323668 33. 特願平08-3262051 34. 特願平08-324490 35. 特願平08-323668 36. 特願平08-324490 37. 特願平08-323668 38. 特願平08-3262051 39. 特願平08-323668 39. 特願平08-3262051 44. 特願平07-28880 39. 特願平08-315093 44. 特願平07-28880 44. 特願平08-315093 44. 特願平07-2117933 38. 特願平08-315093 38. 特願平08-315093 38. 特願平08-315093 38. 特願平09-019968 44. 特願平07-211793 38. 特願平09-019968 44. 特願平07-2116992 45. 特願平07-2240684 46. 特願平09-019968 47. 特願平07-2260484 48. 特願平07-236188 49. 特願平09-019968 49. 特願平09-019968 49. 特願平07-282716 49. 特願平09-019968 49. 特願平07-282716 49. 特願平09-019968 49. 特願平07-2828716 49. 特願平09-019968 49. 特願平07-311711	3.	特願平05-127257	53.	•
<ul> <li>特額平05-306164</li> <li>特額平05-336746</li> <li>特額平05-336746</li> <li>特額平06-035100</li> <li>特額平06-061792</li> <li>特額平08-0457715</li> <li>特額平06-061793</li> <li>特額平06-061793</li> <li>特額平06-061793</li> <li>特額平06-061793</li> <li>特額平06-061793</li> <li>特額平06-061793</li> <li>特額平06-061793</li> <li>特額平06-061793</li> <li>特額平08-121100</li> <li>特額平08-121100</li> <li>特額平08-121100</li> <li>特額平08-121100</li> <li>特額平08-121100</li> <li>特額平08-121100</li> <li>特額平08-12100</li> <li>特額平08-128670</li> <li>特額平08-158671</li> <li>特額平08-158670</li> <li>特額平08-158670</li> <li>特額平08-158670</li> <li>特額平08-158671</li> <li>特額平08-158671</li> <li>特額平08-158670</li> <li>特額平08-158671</li> <li>特額平08-158670</li> <li>特額平08-158671</li> <li>特額平08-158671</li> <li>特額平08-158671</li> <li>特額平08-158670</li> <li>特額平08-158671</li> <li>特額平08-158671</li> <li>特額平08-158670</li> <li>特額平08-158670</li> <li>特額平08-158670</li> <li>特額平08-158671</li> <li>特額平08-158670</li> <li>特額平08-238442</li> <li>特額平09-01986</li> <li>特額平09-01986</li> <li>特額平07-217276</li> <li>特額平09-01987</li> <li>特額平09-019968</li> <li>特額平07-236185</li> <li>特額平09-019968</li> <li>特額平07-24924</li> <li>特額平09-019968</li> <li>特額平09-01997</li> <li>特額平09-01997</li> <li>特額平09-019882</li> <li>特額平09-019982</li> <li>特額平09-019968</li> <li>特額平07-240684</li> <li>特額平09-019968</li> <li>特額平09-019968</li> <li>特額平09-</li></ul>		特願平05-127258	54.	
6. 特願平05-306164 7. 特願平05-328611 57. 特願平08-061604 8. 特願平06-325100 59. 特願平08-061792 60. 特願平08-070071 60. 特願平06-061793 61. 特願平08-105667 11. 特願平06-061793 61. 特願平08-116473 13. 特願平06-069150 62. 特願平08-116473 13. 特願平06-111624 64. 特願平08-121100 65. 特願平08-123100 65. 特願平08-1232846 17. 特願平06-145908 66. 特願平08-131746 18. 特願平06-158670 67. 特願平08-131746 18. 特願平06-158671 68. 特願平08-132846 17. 特願平06-158671 68. 特願平08-158670 67. 特願平08-1332846 18. 特願平06-158671 68. 特願平08-158670 67. 特願平08-1332854 18. 特願平06-165752 70. 特願平08-11667401 22. 特願平06-235742 23. 特願平06-235742 24. 特願平06-244764 74. 特願平08-2216506 25. 特願平06-238603 73. 特願平08-216506 26. 特願平08-216506 27. 特願平08-233795 31. 特願平06-323795 31. 特願平06-301372 30. 特願平06-301372 30. 特願平06-301372 31. 特願平06-301372 32. 特願平06-268723 33. 特願平06-301372 34. 特願平08-2336685 35. 特願平06-301372 36. 特願平08-2336685 31. 特願平06-301372 32. 特願平08-233628 33. 特願平06-301372 30. 特願平08-233795 31. 特願平08-2336685 31. 特願平06-301372 32. 特願平08-233795 33. 特願平08-3236685 34. 特願平08-216506 35. 特願平08-233795 36. 特願平08-233795 37. 特願平08-233628 38. 特願平07-082880 38. 特願平08-311467 39. 特願平08-311467 39. 特願平08-311467 39. 特願平08-311467 31. 特願平08-216506 31. 特願平08-2262051 32. 特願平08-236685 34. 特願平08-236685 35. 特願平08-236685 36. 特願平08-236685 37. 特願平08-236685 38. 特願平08-31266685 39. 特願平08-311467 39. 特願平08-320241 40. 特願平07-214659 41. 特願平08-32922 42. 特願平08-320241 40. 特願平07-224684 41. 特願平07-2276 41. 特願平08-32922 42. 特願平08-311467 43. 特願平08-319909-019968 44. 特願平07-2282716 45. 特願平08-319909-019968 44. 特願平07-2282716 46. 特願平08-32992 47. 特願平09-019968 44. 特願平07-2282716 48. 特願平09-019971 49. 特願平09-019971 46. 特願平09-028982 47. 特願平09-028982 48. 特願平09-028982 49. 特願平07-2306004 49. 特願平09-028982 48. 特願平09-028982 49. 特願平09-028982			55.	特願平08-041279
<ul> <li>特願平05-336746</li> <li>特願平06-035100</li> <li>特願平06-035100</li> <li>特願平08-06-061792</li> <li>特願平06-061793</li> <li>特願平06-061793</li> <li>特願平08-115667</li> <li>特願平06-069150</li> <li>特願平08-1116473</li> <li>特願平08-121100</li> <li>特願平08-121100</li> <li>特願平08-121100</li> <li>特願平08-121100</li> <li>特願平08-121100</li> <li>特願平08-121100</li> <li>特願平08-121100</li> <li>特願平08-121100</li> <li>特願平08-12508</li> <li>特願平08-12508</li> <li>特願平08-12508</li> <li>特願平08-12508</li> <li>特願平08-12500</li> <li>特願平08-158671</li> <li>特願平08-158671</li> <li>特願平08-158671</li> <li>特願平08-158671</li> <li>特願平08-158671</li> <li>特願平08-165751</li> <li>特願平08-165752</li> <li>特願平08-165752</li> <li>特願平08-165752</li> <li>特願平08-196331</li> <li>特願平08-196331</li> <li>特願平08-244764</li> <li>特願平08-2448486</li> <li>特願平08-2448486</li> <li>特願平08-248486</li> <li>特願平08-248486</li> <li>特願平08-248486</li> <li>特願平08-248486</li> <li>特願平08-248486</li> <li>特願平08-244764</li> <li>特願平08-2448486</li> <li>特願平08-24466</li> <li>特願平08-244764</li> <li>特願平08-2448486</li> <li>特願平08-216508</li> <li>特願平08-3176</li> <li>特願平08-216508</li> <li>特願平08-216508</li> <li>特願平08-3176</li> <li>特願平08-317622</li> <li>特願平08-3114609</li> <li>特願平08-311469</li> <li>特願平09-019968</li> <li>特願平09-019969</li> <li>特願平09-019968</li> <li>特願平09-019969</li> <li>特願平09-019968</li> <li>特願平09-019969</li> <li>特願平09-019968</li> <li>特願平09-019969</li> <li>特願平09-019970</li> <li>特願平09-019969</li> <li>特願平09-01997</li></ul>				
9. 特願平06-035100     特願平06-061792     お師 の6-061793     お師 の6-069150     お願 の6-069150     お願 の6-069150     お問願平08-116473     お問願平06-069150     お問願平08-1123475     お問願平08-111624     お問願平08-1121100     お問願平08-1127005     お問願平08-1127005     お問願平08-1123475     お問願平08-1121100     おりの6-145908     おりの6-1458671     お問願平08-132846     お問願平08-132846     お問願平08-158671     お問解平08-158671     お問解平08-158671     お問解平08-158671     お問解平08-158671     お問解平08-158671     お問解平08-158671     お問解平08-158671     お問解平08-158671     お問解平08-158752     お問解平08-158078     お問解平08-165752     お問解平08-158752     お問解平08-158078     お問解平08-165752     お問解平08-158078     お問解平08-165752     お問解平08-158078     お問解平08-165752     お問解平08-158078     お問解平08-1657552     お問解平08-158078     お問解平08-165752     お問解平08-158078     お問解平08-1657552     お問解平08-158078     お問解平08-1657552     お問解平08-1657552     お問解平08-1196331     お問解平06-231872     お問解中06-231872     お問解中06-231872     お問解中08-2316508     お問解中08-2344764     お問解中08-252942     お問解中08-252942     お問解中08-251410     お問解中08-252942     お問解中08-252942     お問解中08-251410     お問解中08-251410     お願中08-323795     お問 の8-233442     お願中08-251410     お問 の8-233442     お問 の9-002255     おより を持願中08-2316685     お願中07-089255     おより を持願中08-301372     お問 の9-002295     お問 の7-2133487     お問 の9-002295     お問 の7-2133487     お問 の7-214659     お問 の7-214659     お問 の7-2246684     お願 の7-224684     お願 の7-224684     お願 の7-224924     お問 の7-224924     お願 の9-019968     お願 の9-019968     お願 の9-019968     お願 の9-019968     お願 の9-019968     お願 の9-019971     お願 の9-019971     お願 の 07-2249244     お願 の 07-2282716     お問 の 07-249244     お問 の 07-249244     お問 の 07-249244     お願 の 07-249244     お願 の 07-249244     お問 の 07-249244     お願 の 07-2492824     お問 の 07-2492824     お問 の 07-2492824     お問 の 07-2492		特膜で05 226746		
10. 特願平06-061792 11. 特願平06-061793 12. 特願平06-069150 13. 特願平06-097098 13. 特願平06-0111624 14. 特願平06-111624 15. 特願平06-121100 16. 特願平06-121100 16. 特願平06-1258670 17. 特願平06-158670 18. 特願平06-158671 19. 特願平06-158671 19. 特願平06-165751 19. 特願平06-165751 19. 特願平06-165752 20. 特願平06-165752 21. 特願平06-165752 23. 特願平06-235742 22. 特願平06-235742 23. 特願平06-2344764 25. 特願平06-234603 24. 特願平06-235742 25. 特願平06-23476 26. 特願平08-1197051 27. 特願平08-11960331 28. 特願平06-23476 29. 特願平06-235742 21. 特願平06-235742 23. 特願平06-23476 24. 特願平06-235742 23. 特願平06-23476 24. 特願平06-235742 25. 特願平06-235742 26. 特願平06-235742 27. 特願平08-216506 28. 特願平08-211946 29. 特願平06-301372 29. 特願平06-301372 30. 特願平06-301372 31. 特願平06-323795 31. 特願平06-323795 31. 特願平06-323795 31. 特願平06-323490 32. 特願平06-323795 33. 特願平06-324490 34. 特願平07-007185 35. 特願平07-089255 36. 特願平08-251410 37. 特願平07-089255 38. 特願平07-089255 38. 特願平07-089255 38. 特願平07-089255 38. 特願平07-214659 39. 特願平07-214659 40. 特願平07-214659 40. 特願平07-214659 41. 特願平07-214659 42. 特願平07-214659 43. 特願平07-2240684 44. 特願平07-21684 45. 特願平07-2249244 46. 特願平07-249244 47. 特願平07-219969 47. 特願平07-249244 48. 特願平07-219969 47. 特願平07-240684 49. 特願平07-219969 47. 特願平07-216682 48. 特願平09-019969 49. 特願平09-024890 47. 特願平07-216682 48. 特願平09-024890 47. 特願平07-311711 49. 特願平09-024890 47. 特願平07-311711		特額平05-336/46		
11. 特願平06-061793 12. 特願平06-069150 13. 特願平06-097098 14. 特願平06-111624 15. 特願平06-121100 15. 特願平06-121100 15. 特願平06-158670 17. 特願平06-158670 18. 特願平06-158670 19. 特願平06-165752 20. 特願平06-165752 21. 特願平06-165752 21. 特願平06-235742 22. 特願平06-235742 23. 特願平06-238603 24. 特願平06-238603 25. 特願平08-1197050 26. 特願平08-1132846 27. 特願平08-1165750 28. 特願平06-238603 29. 特願平06-248488 27. 特願平06-252942 28. 特願平06-252942 29. 特願平06-268723 29. 特願平06-301372 30. 特願平06-301372 30. 特願平06-301372 30. 特願平06-301372 31. 特願平06-301372 32. 特願平06-301372 33. 特願平06-301372 34. 特願平06-301372 35. 特願平06-301372 36. 特願平08-30140 37. 特願平08-251410 38. 特願平08-31066 39. 特願平08-31066 30. 特願平08-251410 31. 特願平07-007185 32. 特願平08-31066 33. 特願平08-3315093 34. 特願平07-083142 35. 特願平07-083142 36. 特願平08-3114650 37. 特願平08-31146 38. 特願平08-315093 38. 特願平07-083142 39. 特願平07-214659 40. 特願平08-31146 40. 特願平08-31146 40. 特願平08-31196 40. 特願平08-31196 40. 特願平08-31146 40. 特願平08-31196 40. 特願平08-31196 40. 特願平08-31196 40. 特願平08-3196 40. 特願平08-110778 40. 特願平08-110778 41. 特願平08-11328 42. 特願平08-11328 42. 特願平08-11328 42. 特願平08-11328 43. 特願平07-217276 44. 特願平07-21926 45. 特願平09-019969 45. 特願平07-226982 46. 特願平07-21926 47. 特願平07-31171				
12. 特願平06-069150 13. 特願平06-097098 14. 特願平06-111624 15. 特願平06-111624 16. 特願平06-121100 16. 特願平06-1258670 17. 特願平06-158671 18. 特願平06-158671 19. 特願平06-165751 20. 特願平06-165752 21. 特願平06-165752 23. 特願平06-181857 24. 特願平06-235742 23. 特願平06-244764 25. 特願平06-238603 24. 特願平06-238603 25. 特願平06-238603 26. 特願平08-1197051 26. 特願平08-1197051 27. 特願平06-23877 28. 特願平06-23872 29. 特願平06-244764 25. 特願平06-252942 27. 特願平06-252942 28. 特願平06-253933 29. 特願平06-323795 30. 特願平06-323795 31. 特願平06-323795 31. 特願平06-324490 31. 特願平06-324790 32. 特願平06-324793 33. 特願平06-324793 34. 特願平07-082880 35. 特願平07-082880 36. 特願平07-082880 36. 特願平07-133487 38. 特願平07-214659 49. 特願平07-214659 41. 特願平07-214659 41. 特願平07-214659 42. 特願平07-2217276 42. 特願平07-221684 43. 特願平07-2282716 44. 特願平07-2282716 45. 特願平07-236185 46. 特願平09-019969 45. 特願平07-24924 46. 特願平07-2282716 47. 特願平09-019969 48. 特願平07-2282716 48. 特願平07-2282716 49. 特願平09-019969 49. 特願平09-024880 41. 特願平07-2282716 42. 特願平07-2282716 43. 特願平07-2282716 44. 特願平07-2282716 45. 特願平09-019969 45. 特願平09-024880 46. 特願平09-024880 47. 特願平07-219249 48. 特願平07-21926				
13. 特顯平06-097098 14. 特顯平06-111624 15. 特顯平06-121100 15. 特顯平06-145908 16. 特顯平06-158670 17. 特顯平06-158671 18. 特顯平06-158671 19. 特顯平06-165751 20. 特顯平06-165752 21. 特顯平06-181857 21. 特顯平06-235742 22. 特顯平06-235742 23. 特顯平06-244764 24. 特顯平06-244764 25. 特顯平06-244764 25. 特顯平06-2448486 26. 特顯平06-252942 27. 特顯平08-216508 27. 特顯平06-252942 27. 特顯平08-216508 28. 特顯平06-253933 29. 特顯平06-253933 29. 特顯平06-324490 31. 特顯平06-324490 31. 特顯平06-324490 32. 特顯平06-324490 33. 特顯平06-324490 34. 特顯平06-324490 35. 特顯平06-32554 36. 特顯平07-089255 36. 特顯平07-089255 37. 特顯平07-089255 38. 特顯平07-089255 39. 特顯平07-089255 31. 特顯平07-2259922 39. 特顯平07-236185 39. 特顯平07-2265141 40. 特顯平07-2259922 41. 特顯平07-226004 41. 特顯平07-226992 42. 特顯平07-226004 43. 特顯平07-226992 44. 特顯平07-226992 45. 特顯平07-2282716 46. 特顯平07-224984 47. 特顯平09-019969 48. 特顯平07-226992 48. 特顯平07-226992 49. 特顯平07-226992 40. 特顯平07-226992 41. 特顯平07-226992 42. 特顯平07-226992 43. 特顯平07-226992 44. 特顯平07-226992 45. 特顯平07-226992 46. 特顯平07-226992 47. 特顯平09-019969 48. 特顯平07-226992 48. 特顯平07-226992 49. 特顯平09-019969 49. 特顯平09-019969 49. 特顯平07-302793 49. 特顯平09-019969 49. 特顯平09-024890 49. 特顯平07-311711	11.			
14. 特願平06-111624	12.			特願平08-116473
15. 特額平06-121100 65. 特額平08-131746 16. 特額平06-158670 67. 特額平08-132846 17. 特額平06-158671 68. 特額平08-158078 18. 特額平06-165751 69. 特額平08-158078 20. 特額平06-165752 70. 特額平08-197050 21. 特額平06-235742 72. 特額平08-197051 22. 特額平06-238603 73. 特額平08-197051 24. 特額平06-244764 74. 特額平08-211946 25. 特額平06-2248486 75. 特額平08-211946 25. 特額平06-248486 75. 特額平08-2116508 27. 特額平06-268723 77. 特額平08-2216508 27. 特額平06-323795 80. 特額平08-231066 29. 特額平06-323795 80. 特額平08-231066 29. 特額平06-324490 81. 特額平06-324490 31. 特額平06-324790 81. 特額平08-251410 32. 特額平06-324790 81. 特額平08-251410 32. 特額平06-324490 81. 特額平08-251410 32. 特額平06-324490 81. 特額平08-251410 32. 特額平07-007185 83. 特額平08-251410 32. 特額平07-08255 84. 特額平08-251410 32. 特額平07-08258 80. 85. 特額平08-308336 34. 特額平07-133487 88. 特額平08-315093 38. 特額平07-214659 90. 特額平08-311467 37. 特額平07-2265141 89. 特額平08-315093 38. 特額平07-217276 91. 特額平08-506395 41. 特額平07-2265141 89. 特額平08-506395 41. 特額平07-226684 93. 特額平09-019969 44. 特額平07-226992 95. 特額平09-019969 44. 特額平07-22793 97. 特額平09-019969 45. 特額平07-282716 98. 特額平09-028892 46. 特額平07-282716 98. 特額平09-028892 47. 特額平07-302793 97. 特額平09-019969 48. 特額平07-311711	13.		63.	
15. 特願平06-121700	14.	特願平06-111624	64.	
16. 特顧平06-145908 17. 特顧平06-158670 18. 特顧平06-158671 19. 特顯平06-165751 20. 特顧平06-165752 21. 特顧平06-181857 22. 特顧平06-238603 23. 特顧平06-238603 24. 特顧平06-238603 25. 特顧平06-244764 26. 特顧平06-244764 27. 特顧平06-248486 27. 特顧平06-252942 28. 特顧平06-252942 29. 特顧平06-252942 20. 特顧平06-252942 21. 特顧平06-2331066 22. 特顧平06-253933 23. 特顯平08-231066 24. 特顯平06-301372 28. 特顯平06-3301372 29. 特顯平06-3301372 30. 特顯平06-3301372 30. 特顯平06-324490 31. 特顯平06-324490 31. 特顯平06-324490 32. 特顯平06-324490 33. 特顯平06-324490 34. 特顯平08-236685 35. 特顯平07-007185 36. 特顯平07-007185 37. 特顯平08-2361410 38. 特顯平07-082880 38. 特顯平07-083142 39. 特顯平07-082880 38. 特顯平07-083142 40. 特顯平07-217276 41. 特顯平07-217276 42. 特顯平07-2249244 44. 特顯平07-249684 45. 特顯平07-249244 46. 特顯平07-249244 47. 特顯平07-249244 48. 特顯平07-249244 49. 特顯平07-249244 49. 特顯平07-249244 49. 特顯平07-24982716 47. 特顯平07-249244 49. 特顯平09-019968 47. 特顯平07-249244 49. 特顯平09-019968 47. 特顯平07-249244 49. 特顯平09-019968 47. 特顯平07-249244 49. 特顯平09-019971 48. 特顯平07-249244 49. 特顯平09-019968 47. 特顯平07-249244 49. 特顯平09-019971 48. 特顯平07-249244 49. 特顯平09-019971 48. 特顯平07-249244 49. 特顯平09-019968 47. 特顯平07-249244 49. 特顯平09-019968 47. 特顯平07-249244 49. 特顯平09-019971 48. 特顯平07-249244 49. 特顯平09-019968 47. 特顯平07-306004 48. 特顯平09-028982 48. 特顯平07-311711	15.	特顯平06-121100	65.	
17. 特願平06-158671 68. 特願平08-132854 18. 特願平06-158671 68. 特願平08-142676 20. 特願平06-165752 70. 特願平08-197050 21. 特願平06-181857 71. 特願平08-196331 22. 特願平06-235742 72. 特願平08-197050 23. 特願平06-238603 73. 特願平08-197051 24. 特願平06-244764 74. 特願平08-216506 25. 特願平06-248486 75. 特願平08-216506 26. 特願平06-252942 76. 特願平08-216508 27. 特願平06-258723 77. 特願平08-216508 29. 特願平06-268723 77. 特願平08-231066 29. 特願平06-323795 80. 特願平08-231668 29. 特願平06-323490 31. 特願平06-323490 32. 特願平06-323490 33. 特願平06-323490 34. 特願平06-324490 35. 特願平06-324490 36. 特願平08-321650 37. 特願平08-323688 36. 特願平07-082880 85. 特願平08-302896 34. 特願平07-082880 85. 特願平08-308335 35. 特願平07-082880 85. 特願平08-308336 36. 特願平07-082880 85. 特願平08-311467 37. 特願平07-217276 91. 特願平08-311467 37. 特願平07-2124659 90. 特願平08-315093 38. 特願平07-225942 90. 特願平08-506395 41. 特願平07-217276 91. 特願平08-506395 42. 特願平07-2236185 92. 特願平09-019968 44. 特願平07-2240684 93. 特願平09-019968 44. 特願平07-282716 96. 特願平09-019968 44. 特願平07-282716 96. 特願平09-019968 44. 特願平07-282716 96. 特願平09-019968 45. 特願平07-282716 96. 特願平09-019971 46. 特願平07-282716 96. 特願平09-028982 48. 特願平07-306004 98. 特願平09-028982 48. 特願平07-306004 98. 特願平09-028982 48. 特願平07-306004 98. 特願平09-028982			66.	特願平08-132846
18. 特顧平06-158671 19. 特顧平06-165751 20. 特顧平06-165752 21. 特顧平06-181857 22. 特顧平06-181857 22. 特顧平06-2335742 23. 特顧平06-2335742 24. 特顧平06-2344764 25. 特顧平06-244764 25. 特顧平06-252942 27. 特顧平06-252942 28. 特顧平06-268723 29. 特顯平06-321372 30. 特顯平06-323795 31. 特顯平06-324490 32. 特顯平06-324490 33. 特顯平06-324490 34. 特顯平06-324490 35. 特顯平06-324490 36. 特顯平07-083142 36. 特顯平07-083142 37. 特顯平08-235141 38. 特顯平07-083142 39. 特顯平07-083142 39. 特顯平07-205141 40. 特顯平07-217276 41. 特顯平07-224924 41. 特顯平07-224924 42. 特顯平07-224924 43. 特顯平07-224924 44. 特顯平07-224924 45. 特顯平07-282716 46. 特顯平07-244924 46. 特顯平07-282716 47. 特顯平07-282716 48. 特顯平09-019968 44. 特顯平07-249244 44. 特顯平07-249244 45. 特顯平07-282716 46. 特顯平07-249244 47. 特顯平07-249244 48. 特顯平07-282716 48. 特顯平09-019968 48. 特顯平07-282716 49. 特顯平09-019968 41. 特顯平07-249244 44. 特顯平07-249244 45. 特顯平07-249244 46. 特顯平07-249244 47. 特顯平07-2499244 48. 特顯平09-019971 48. 特顯平07-282716 48. 特顯平09-019969 48. 特顯平09-028982 48. 特顯平07-306004 49. 特顯平09-028982			67.	特願平08-132854
19. 特顯平06-165751 20. 特顯平06-165752 21. 特顯平06-181857 21. 特顯平06-235742 23. 特顯平06-238603 24. 特顯平06-244764 25. 特顯平06-244764 26. 特顯平06-248723 27. 特顯平06-252942 28. 特顯平06-268723 29. 特顯平06-268723 29. 特顯平06-268723 29. 特顯平06-323795 20. 特顯平06-323795 20. 特顯平06-323795 21. 特顯平06-324490 21. 特顯平06-324490 22. 特顯平06-323795 23. 特顯平06-323795 24. 特顯平06-323795 25. 特顯平06-323795 26. 特顯平08-2236685 27. 特顯平06-323795 28. 特顯平08-2336685 29. 特顯平06-323795 20. 特顯平08-230685 21. 特顯平06-324490 22. 特顯平08-231642 23. 特顯平08-230685 24. 特顯平08-323795 25. 特顯平08-31342 26. 特顯平08-324490 27. 特顯平08-323042 29. 特顯平08-31066 20. 特顯平08-31466 21. 特顯平08-324490 22. 特顯平08-323042 23. 特顯平08-323042 24. 特顯平08-323042 25. 特顯平08-323042 26. 特顯平08-31400 27. 特顯平08-315093 28. 特顯平08-315093 28. 特顯平08-315093 28. 特顯平07-082880 29. 特顯平08-315093 20. 特顯平08-315093 21. 特顯平08-315093 22. 特顯平08-315093 23. 特顯平08-315093 24. 特顯平08-315093 25. 特顯平08-315093 26. 特顯平08-2169000000000000000000000000000000000000				
20. 特顧平06-165752 70. 特顧平08-167401 21. 特顧平06-181857 71. 特顧平08-197050 23. 特顧平06-235742 72. 特顧平08-1970551 44. 特顧平06-238603 73. 特顧平08-1970551 45. 特顧平06-244764 74. 特顧平08-216506 25. 特顧平06-252942 76. 特顧平08-216506 26. 特顧平06-268723 77. 特願平08-216508 27. 特願平06-268723 77. 特願平08-2262352 28. 特願平06-268723 77. 特願平08-2236685 29. 特願平06-323795 80. 特願平08-236685 31. 特願平06-323795 80. 特願平08-236685 31. 特願平06-323795 80. 特願平08-236685 31. 特願平06-324490 81. 特願平08-251410 32. 特願平06-323795 81. 特願平08-251410 32. 特願平06-323795 83. 特願平08-236685 31. 特願平06-324490 81. 特願平08-251410 32. 特願平06-324490 81. 特願平08-251410 32. 特願平06-323795 83. 特願平08-251410 33. 特願平07-082880 85. 特願平08-251440 34. 特願平07-214659 84. 特願平08-315093 38. 特願平07-083142 86. 特願平08-315093 38. 特願平07-214659 90. 特願平08-317622 39. 特願平07-214659 90. 特願平08-315093 41. 特願平07-2214659 90. 特願平08-315093 42. 特願平07-22165922 95. 特願平09-019968 44. 特願平07-236185 92. 特願平09-019969 45. 特願平07-282716 96. 特願平09-019969 47. 特願平07-302793 97. 特願平09-019971 48. 特願平07-302793 97. 特願平09-018982 48. 特願平07-302793 97. 特願平09-028882 48. 特願平07-306004 98. 特願平09-046824 49. 特願平07-311711				
21. 特顧平06-181857 71. 特顧平08-196331 22. 特顧平06-235742 72. 特顧平08-197050 23. 特顧平06-238603 73. 特顧平08-197051 24. 特顧平06-244764 74. 特顧平08-211946 25. 特顧平06-24486 75. 特顧平08-216508 26. 特顧平06-252942 76. 特顧平08-216508 27. 特顏平06-268723 77. 特顏平08-22352 28. 特顏平06-293933 78. 特顏平08-2231066 29. 特顏平06-323795 80. 特顏平08-231066 29. 特顏平06-323795 80. 特顏平08-231066 31. 特顏平06-324490 81. 特顏平08-251410 32. 特顏平06-324490 81. 特顏平08-251410 33. 特顏平06-324490 81. 特顏平08-251410 34. 特顏平06-324490 81. 特顏平08-251410 35. 特顏平07-007185 83. 特顏平08-302896 36. 特顏平07-083142 86. 特顏平08-308335 36. 特顏平07-083142 86. 特顏平08-308335 36. 特顏平07-083142 86. 特顏平08-311467 37. 特顏平07-133487 88. 特顏平08-317622 39. 特顏平07-215141 89. 特顏平08-320241 40. 特顏平07-225924 99. 特顏平08-317622 41. 特顏平07-225924 99. 特顏平08-019968 44. 特顏平07-2265141 89. 特顏平08-019968 44. 特顏平07-2265141 89. 特顏平08-019968 44. 特顏平07-2276 91. 特顏平08-019968 44. 特顏平07-2282716 90. 特顏平09-019968 44. 特顏平07-2282716 96. 特顏平09-019969 45. 特顏平07-282716 96. 特顏平09-019969 45. 特顏平07-282716 96. 特顏平09-019969 47. 特顏平07-282716 96. 特顏平09-0248982 48. 特顏平07-306004 98. 特顏平09-0248982 48. 特顏平07-306004 98. 特顏平09-0248254				
22. 特顧平06-235742 72. 特顧平08-197050 23. 特顧平06-238603 73. 特顧平08-197051 24. 特顧平06-244764 74. 特顧平08-211948 25. 特顧平06-252942 76. 特顧平08-216506 26. 特顧平06-252942 76. 特顧平08-216508 27. 特顏平06-268723 77. 特顧平08-231066 29. 特顏平06-301372 79. 特顏平08-231066 29. 特顏平06-323795 80. 特顏平08-2316685 31. 特顏平06-324490 81. 特顏平08-236685 31. 特顏平06-324490 81. 特顏平08-251410 32. 特顏平06-324490 81. 特顏平08-251410 32. 特顏平07-007185 83. 特顏平08-251410 33. 特顏平07-082880 85. 特顏平08-302896 34. 特顏平07-083142 86. 特顏平08-308335 35. 特顏平07-082880 85. 特顏平08-311467 37. 特顏平07-1133487 88. 特顏平08-315093 38. 特顏平07-214659 90. 特顏平08-317622 39. 特顏平07-214659 90. 特顏平08-317622 39. 特顏平07-225942 40. 特顏平07-2240684 93. 特顏平09-012968 41. 特顏平07-2240684 93. 特顏平09-019968 44. 特顏平07-2249244 94. 特顏平09-019968 45. 特顏平07-2282716 96. 特顏平09-019968 45. 特顏平07-282716 96. 特顏平09-019969 45. 特顏平07-282716 96. 特顏平09-019969 45. 特顏平07-282716 96. 特顏平09-019969 45. 特顏平07-282716 96. 特顏平09-0248890 47. 特顏平07-282716 96. 特顏平09-0248890 47. 特顏平07-306004 98. 特顏平09-0248254		特級型のC _ 1 0 1 0 5 7		
23. 特願平06-238603 73. 特願平08-197051 24. 特願平06-244764 74. 特願平08-211948 25. 特願平06-252942 76. 特願平08-216508 26. 特願平06-252942 77. 特願平08-22352 28. 特願平06-293933 78. 特願平08-2223362 29. 特願平06-301372 79. 特願平08-233442 30. 特願平06-323795 80. 特願平08-236685 31. 特願平06-324490 81. 特願平08-251410 32. 特願平06-324490 81. 特願平08-251410 32. 特願平06-324490 81. 特願平08-251410 33. 特願平06-324490 81. 特願平08-251410 34. 特願平07-007185 83. 特願平08-251410 35. 特願平07-082880 85. 特願平08-302896 36. 特願平07-082880 85. 特願平08-311467 37. 持願平07-083142 86. 特願平08-311467 37. 持願平07-117933 87. 特願平08-311467 37. 持願平07-2133487 88. 特願平08-311467 38. 特願平07-214659 90. 特願平08-317622 39. 特願平07-2259922 95. 特願平09-0129968 41. 特願平07-249244 94. 特願平09-012968 44. 特願平07-249244 94. 特願平09-019968 45. 特願平07-282716 96. 特願平09-019968 46. 特願平07-282793 97. 特願平09-024882 47. 特願平07-282793 97. 特願平09-024882 48. 特願平07-306004 98. 特願平09-046824 49. 特願平07-311711				
24. 特願平06-244764 25. 特願平06-248486 26. 特願平06-252942 27. 特願平06-268723 28. 特願平06-293933 29. 特願平06-301372 30. 特願平06-324490 31. 特願平06-324490 31. 特願平06-324490 31. 特願平06-324490 32. 特願平06-324490 33. 特願平07-007185 34. 特願平07-007185 35. 特願平07-0082880 36. 特願平07-083142 37. 特願平07-083142 38. 特願平07-083142 39. 特願平07-2117933 38. 特願平07-28880 38. 特願平07-225141 39. 特願平07-214659 40. 特願平07-214659 41. 特願平07-21684 42. 特願平07-240684 44. 特願平07-249244 45. 特願平07-249244 46. 特願平07-249244 47. 特願平07-282716 48. 特願平07-282716 48. 特願平07-282716 48. 特願平07-306004 49. 特願平07-306004 49. 特願平07-311711				
25. 特願平06-248486 75. 特願平08-216508 26. 特願平06-252942 76. 特願平08-216508 27. 特願平06-268723 77. 特願平08-222352 28. 特願平06-293933 78. 特願平08-231068 29. 特願平06-323795 80. 特願平08-236685 31. 特願平06-324490 81. 特願平08-251410 32. 特願平06-324490 81. 特願平08-2551410 33. 特願平07-007185 83. 特願平08-262051 33. 特願平07-007185 83. 特願平08-302896 34. 特願平07-08255 84. 特願平08-302896 35. 特願平07-082880 85. 特願平08-308336 36. 特願平07-083142 86. 特願平08-311467 37. 特願平07-133487 88. 特願平08-315093 38. 特願平07-217933 87. 特願平08-315093 38. 特願平07-225141 89. 特願平08-3120241 40. 特願平07-217276 91. 特願平08-506395 41. 特願平07-2216684 93. 特願平09-012295 42. 特願平07-2236185 92. 特願平09-019968 44. 特願平07-249244 94. 特願平09-019968 45. 特願平07-249244 94. 特願平09-019969 45. 特願平07-22793 97. 特願平09-019971 46. 特願平07-2306004 98. 特願平09-028982 48. 特願平07-306004 98. 特願平09-024824				
26. 特願平06-252942 76. 特願平08-216508 27. 特願平06-268723 77. 特願平08-222352 28. 特願平06-293933 78. 特願平08-231066 29. 特願平06-301372 79. 特願平08-233442 30. 特願平06-323795 80. 特願平08-236685 31. 特願平06-324490 81. 特願平08-251410 32. 特願平06-507966(7和2002-(2420)82. 特願平08-262051 33. 特願平07-007185 83. 特願平08-302896 34. 特願平07-082880 85. 特願平08-308335 35. 特願平07-082880 85. 特願平08-311467 37. 特願平07-133487 88. 特願平08-315093 38. 特願平07-133487 88. 特願平08-315093 38. 特願平07-215141 89. 特願平08-317622 39. 特願平07-225141 89. 特願平08-320241 40. 特願平07-217276 91. 特願平08-320241 40. 特願平07-217276 91. 特願平09-002295 41. 特願平07-216684 93. 特願平09-019968 44. 特願平07-240684 93. 特願平09-019969 45. 特願平07-259922 95. 特願平09-019969 45. 特願平07-282716 96. 特願平09-019971 46. 特願平07-282716 96. 特願平09-028982 48. 特願平07-306004 98. 特願平09-046824 49. 特願平07-311711				
27. 特願平06-268723 77. 特願平08-222352 28. 特願平06-293933 78. 特願平08-2331066 29. 特願平06-301372 79. 特願平08-2336685 31. 特願平06-324490 81. 特願平08-251410 32. 特願平06-507986(不根2∞2-12420)82. 特願平08-251410 33. 特願平07-007185 83. 特願平08-302896 34. 特願平07-082880 85. 特願平08-308336 35. 特願平07-082880 85. 特願平08-311467 37. 特願平07-083142 86. 特願平08-311467 37. 特願平07-117933 87. 特願平08-311467 37. 特願平07-214659 90. 特願平08-320241 40. 特願平07-214659 90. 特願平08-320241 41. 特願平07-214659 90. 特願平08-320241 42. 特願平07-214659 90. 特願平08-506395 41. 特願平07-214659 90. 特願平08-506395 42. 特願平07-214659 90. 特願平08-506395 43. 特願平07-214659 90. 特願平09-012968 44. 特願平07-214659 90. 特願平09-019968 45. 特願平07-236185 92. 特願平09-019969 45. 特願平07-249244 94. 特願平09-019969 45. 特願平07-282716 98. 特願平09-019971 46. 特願平07-282716 98. 特願平09-024890 47. 特願平07-302793 97. 特願平09-024890 48. 特願平07-306004 98. 特願平09-0449254				
28. 特顯平06-293933 78. 特顯平08-231066 29. 特顯平06-301372 79. 特顯平08-233442 30. 特顯平06-323795 80. 特顯平08-236685 31. 特顯平06-324490 81. 特顯平08-251410 32. 特顯平06-507966(不程202-12420)82. 特顯平08-262051 33. 特顯平07-007185 83. 特顯平08-302896 34. 特顯平07-069255 84. 特顯平08-308335 35. 特顯平07-082880 85. 特顯平08-308336 36. 特顯平07-083142 86. 特顯平08-311467 37. 特顯平07-117933 87. 特顯平08-315093 38. 特顯平07-133487 88. 特顯平08-317622 39. 特顯平07-214659 90. 特顯平08-320241 40. 特顯平07-217276 91. 特顯平08-506395 41. 特顯平07-2217276 91. 特顯平08-506395 42. 特顯平07-2236185 92. 特顯平09-002295 43. 特顯平07-240684 93. 特顯平09-019968 44. 特顯平07-249244 94. 特顯平09-019968 45. 特顯平07-2259922 95. 特顯平09-019969 45. 特顯平07-282716 96. 特顯平09-019971 46. 特顯平07-282716 96. 特顯平09-024890 47. 特顯平07-306004 98. 特顯平09-024890 48. 特顯平07-311711				
29. 特願平06-301372 79. 特願平08-233442 30. 特願平06-323795 80. 特願平08-236685 31. 特願平06-324490 81. 特願平08-251410 32. 特願平06-507966(不根2∞2-12420)82. 特願平08-262051 33. 特願平07-007185 83. 特願平08-302896 34. 特願平07-069255 84. 特願平08-308335 35. 特願平07-083142 86. 特願平08-311467 37. 特願平07-117933 87. 特願平08-315093 38. 特願平07-133487 88. 特願平08-317622 39. 特願平07-21541 89. 特願平08-320241 40. 特願平07-217276 91. 特願平08-506395 41. 特願平07-217276 91. 特願平08-506395 42. 特願平07-236185 92. 特願平09-012968 44. 特願平07-249244 94. 特願平09-019968 44. 特願平07-249244 94. 特願平09-019968 45. 特願平07-282716 96. 特願平09-019971 46. 特願平07-282716 96. 特願平09-019971 46. 特願平07-302793 97. 特願平09-024890 47. 特願平07-306004 98. 特願平09-0249254 49. 特願平07-311711				
30. 特願平06-323795 80. 特願平08-236685 31. 特願平06-324490 81. 特願平08-251410 32. 特願平06-507966(7和2002-12420)82. 特願平08-262051 33. 特願平07-007185 83. 特願平08-302896 34. 特願平07-069255 84. 特願平08-308336 35. 特願平07-082880 85. 特願平08-308336 36. 特願平07-083142 86. 特願平08-311467 37. 特願平07-117933 87. 特願平08-315093 38. 特願平07-133487 88. 特願平08-317622 39. 特願平07-205141 89. 特願平08-317622 39. 特願平07-214659 90. 特願平08-320241 40. 特願平07-217276 91. 特願平09-002295 41. 特願平07-236185 92. 特願平09-019968 44. 特願平07-249244 94. 特願平09-019968 44. 特願平07-249244 94. 特願平09-019969 45. 特願平07-2259922 95. 特願平09-019971 46. 特願平07-282716 96. 特願平09-019971 47. 特願平07-306004 98. 特願平09-024890 47. 特願平07-306004 98. 特願平09-049254				
31. 特願平06-324490 81. 特願平08-251410 32. 特願平06-507966(不程2002-(2420)82. 特願平08-262051 33. 特願平07-007185 83. 特願平08-302896 34. 特願平07-069255 84. 特願平08-308336 35. 特願平07-082880 85. 特願平08-308336 36. 特願平07-117933 87. 特願平08-311467 37. 特願平07-117933 87. 特願平08-315093 38. 特願平07-133487 88. 特願平08-317622 39. 特願平07-214659 90. 特願平08-506395 41. 特願平07-214659 90. 特願平08-506395 42. 特願平07-21685 92. 特願平09-012295 42. 特願平07-236185 92. 特願平09-019968 44. 特願平07-249244 94. 特願平09-019968 44. 特願平07-249244 94. 特願平09-019969 45. 特願平07-282716 96. 特願平09-019971 46. 特願平07-282716 96. 特願平09-028982 48. 特願平07-306004 98. 特願平09-049254	29.			
32. 特願平06-507966(不般2002-(2420)82. 特願平08-262051 33. 特願平07-007185 34. 特願平07-069255 35. 特願平07-082880 36. 特願平07-083142 37. 特願平07-117933 38. 特願平07-117933 38. 特願平07-133487 39. 特願平07-205141 40. 特願平07-214659 41. 特願平07-217276 41. 特願平07-217276 42. 特願平07-236185 42. 特願平07-240684 43. 特願平07-240684 44. 特願平07-249244 45. 特願平07-282716 46. 特願平07-282716 47. 特願平07-282716 48. 特願平07-302793 48. 特願平07-306004 49. 特願平07-311711  99. 特願平09-049254 49. 特願平07-311711	30.			
33. 特願平07-007185 34. 特願平07-069255 35. 特願平07-082880 36. 特願平07-083142 37. 特願平07-117933 38. 特願平07-133487 39. 特願平07-205141 40. 特願平07-214659 41. 特願平07-217276 42. 特願平07-236185 43. 特願平07-236185 44. 特願平07-249244 45. 特願平07-249244 45. 特願平07-282716 46. 特願平07-282716 47. 特願平07-302793 48. 特願平07-306004 49. 特願平07-311711  83. 特願平08-302896 84. 特願平08-308336 85. 特願平08-311467 86. 特願平08-311467 87. 特願平08-311711 89. 特願平08-311093 87. 特願平08-311093 88. 特願平08-311093 89. 特願平09-019969 91. 特願平09-019969 95. 特願平09-019969 97. 特願平09-024890 97. 特願平09-024896	31.			特願平08-251410
34. 特願平07-069255 35. 特願平07-082880 36. 特願平07-083142 37. 特願平07-117933 38. 特願平07-133487 39. 特願平07-205141 40. 特願平07-214659 41. 特願平07-217276 42. 特願平07-236185 43. 特願平07-249244 44. 特願平07-249244 45. 特願平07-249244 45. 特願平07-282716 46. 特願平07-282716 47. 特願平07-302793 48. 特願平07-306004 49. 特願平07-311711  84. 特願平08-308336 85. 特願平08-311467 86. 特願平08-311467 87. 特願平08-315093 88. 特願平08-317622 89. 特願平08-317622 89. 特願平09-002295 89. 特願平09-019969 97. 特願平09-019971 98. 特願平09-024890 97. 特願平09-024890 98. 特願平09-046824 99. 特願平07-311711	32.			
35. 特願平07-082880	33.	特願平07-007185		
36. 特願平07-083142 37. 特願平07-117933 38. 特願平07-133487 39. 特願平07-205141 40. 特願平07-214659 41. 特願平07-217276 42. 特願平07-236185 43. 特願平07-240684 44. 特願平07-249244 45. 特願平07-249244 46. 特願平07-259922 47. 特願平07-282716 48. 特願平07-302793 48. 特願平07-306004 49. 特願平07-311711 487. 特願平09-049254 49. 特願平07-311711 487. 特願平09-049254	34.	特願平07-069255		
37. 特顯平07-117933 38. 特顯平07-133487 39. 特顯平07-205141 40. 特顯平07-214659 41. 特顯平07-217276 42. 特顯平07-236185 43. 特顯平07-240684 44. 特顯平07-249244 45. 特顯平07-249244 46. 特顯平07-259922 47. 特顯平07-282716 48. 特顯平07-282716 49. 特顯平07-302793 48. 特顯平07-306004 49. 特顯平07-311711 48. 特顯平09-049254 49. 特顯平07-311711	35.	特願平07-082880	85.	
37. 特願平07-117933       87. 特願平08-315093         38. 特願平07-133487       88. 特願平08-317622         39. 特願平07-205141       89. 特願平08-320241         40. 特願平07-214659       90. 特願平08-506395         41. 特願平07-236185       92. 特願平09-002295         42. 特願平07-240684       93. 特願平09-019968         44. 特願平07-249244       94. 特願平09-019968         45. 特願平07-259922       95. 持願平09-019971         46. 特願平07-282716       96. 特願平09-024890         47. 特願平07-306004       98. 特願平09-046824         48. 特願平07-311711       99. 特願平09-049254	36.	特願平07-083142	86.	
38. 特願平07-133487       88. 特願平08-317622         39. 特願平07-205141       89. 特願平08-320241         40. 特願平07-214659       90. 特願平08-506395         41. 特願平07-217276       91. 特願平09-002295         42. 特願平07-236185       92. 特願平09-01968         44. 特願平07-249244       94. 特願平09-019968         45. 特願平07-259922       95. 特願平09-019971         46. 特願平07-282716       96. 特願平09-024890         47. 特願平07-306004       97. 特願平09-026824         48. 特願平07-311711       99. 特願平09-046824         49. 特願平07-311711       99. 特願平09-049254		特願平07-117933	87.	
39. 特願平07-205141       89. 特願平08-320241         40. 特願平07-214659       90. 特願平08-506395         41. 特願平07-217276       91. 特願平09-002295         42. 特願平07-236185       92. 特願平09-019968         43. 特願平07-249244       94. 特願平09-019969         45. 特願平07-259922       95. 特願平09-019971         46. 特願平07-282716       96. 特願平09-024890         47. 特願平07-302793       97. 特願平09-028982         48. 特願平07-311711       99. 特願平09-046824         49. 特願平07-311711       99. 特願平09-049254		特願平07-133487	88.	特願平08-317622
40. 特願平07-214659       90. 特願平08-506395         41. 特願平07-217276       91. 特願平09-002295         42. 特願平07-236185       92. 特願平09-010602         43. 特願平07-240684       93. 特願平09-019968         44. 特願平07-249244       94. 特願平09-019969         45. 特願平07-259922       95. 特願平09-019971         46. 特願平07-282716       96. 特願平09-024890         47. 特願平07-302793       97. 特願平09-028982         48. 特願平07-311711       99. 特願平09-049254			89.	特願平08-320241
41. 特願平07-217276       91. 特願平09-002295         42. 特願平07-236185       92. 特願平09-010602         43. 特願平07-240684       93. 特願平09-019968         44. 特願平07-249244       94. 特願平09-019969         45. 特願平07-259922       95. 特願平09-019971         46. 特願平07-282716       96. 特願平09-024890         47. 特願平07-302793       97. 特願平09-028982         48. 特願平07-311711       99. 特願平09-049254			90.	
42. 特願平07-236185 92. 特願平09-010602 43. 特願平07-240684 93. 特願平09-019968 44. 特願平07-249244 94. 特願平09-019969 45. 特願平07-259922 95. 特願平09-019971 46. 特願平07-282716 96. 特願平09-024890 47. 特願平07-302793 97. 特願平09-028982 48. 特願平07-306004 98. 特願平09-046824 49. 特願平07-311711 99. 特願平09-049254			91	
43. 特願平07-240684 44. 特願平07-249244 45. 特願平07-259922 46. 特願平07-282716 47. 特願平07-302793 48. 特願平07-306004 49. 特願平07-311711 99. 特願平09-049254				特爾平09-010602
44. 特願平07-249244 45. 特願平07-259922 46. 特願平07-282716 47. 特願平07-302793 48. 特願平07-306004 49. 特願平07-311711 99. 特願平09-049254		特級平01-230100		
45. 特願平07-259922 95. 特願平09-019971 46. 特顯平07-282716 96. 特願平09-024890 47. 特願平07-302793 97. 特願平09-028982 48. 特願平07-306004 98. 特願平09-046824 49. 特顏平07-311711 99. 特顏平09-049254		行規平リィーとなりりのな		
46. 特顯平07-282716 96. 特顯平09-024890 47. 特顯平07-302793 97. 特顯平09-028982 48. 特顯平07-306004 98. 特顯平09-046824 49. 特顯平07-311711 99. 特顯平09-049254				
47. 特顯平07-302793 97. 特顯平09-028982 48. 特顯平07-306004 98. 特顯平09-046824 49. 特顯平07-311711 99. 特顯平09-049254				
48. 特願平07-306004 98. 特願平09-046824 49. 特願平07-311711 99. 特願平09-049254				
49. 特顯平07-311711 99. 特顯平09-049254				
10.000	48.			
	49.			
	50.	特願平07-311715	100.	特願平09-053478

# 目録(2)

101.	特願平09-054595	151.	特願平10-045434
102.	特願平09-056654	152.	特願平10-049499
103.	特願平09-057342	153.	特願平10-049867
104.	特願平09-058774	154.	特願平10-051489
105.	特願平09-067611	155.	特顯平10-051490
106.	特願平09-074394		特願平10-051491
107.	特願平09-080480		特願平10-051492
108.	特願平09-082965		特願平10-051493
109.	特願平09-091523		特願平10-060740
110.	特願平09-091591		特願平10-060741
111.	特願平09-091694		特願平10-061895
112.	特願平09-096968		特願平10-076139
113.	特願平09-099061		特願平10-085207
114.	特願平09-099109		特願平10-085208
115.	特顯平09-104093		特願平10-103083
116.	特願平09-119730		特願平10-103115
117.	特願平09-129068		特願平10-103671
118.	特願平09-134525	168.	特願平10-104093
119.	特顧平09-147964	169.	特願平10-113493
120.	特願平09-155364	170.	特願平10-116378
121.	特顧平09-159963	171.	特願平10-121456
122.	特願平09-163630	172.	特願平10-127520
123.	特顧平09-163631	173.	特願平10-136198
124.	特願平09-171924	174.	特願平10-149603
125.	特願平09-175896	175.	特願平10-150494
126.	特願平09-180423	176.	特願平10-151245
127.	特願平09-189436	177.	特願平10-155838
128.	特願平09-198201	178.	特顯平10-155841
129.	特願平09-208866	179.	特顯平10-156104
130.	特願平09-221067	180.	特願平10-156108
131.	特願平09-228345	181.	特願平10-198313
132.	特願平09-230870	182.	特願平10-200280
133.	特願平09-253740	183.	特願平10-217132
134.	特願平09-256795	184.	特願平10-217180
135.	特願平09-271782	185.	特願平10-222837
136.	特願平09-291995	186.	特願平10-227939
137.		187.	特願平10-229591
138.	特願平09-307627	188.	特顯平10-232520
139.		189.	特顯平10-232590
140.	特願平09-309848	190.	特顧平10-236009
141.	特願平09-327140	191.	特顧平10-237485
142.	特願平09-327609	192.	特額平10-238144
143.	特願平09-328742	193.	特願平10-245293
144.	特願平09-360327	194.	特顯平10-250598
145.	特願平10-002030	195.	特願平10-250611
146.	特願平10-010471	196.	特願平10-252128
147.	特顯平10-014152	197.	特願平10-260347
148.		198.	特願平10-260416
149.	特願平10-024892	199.	特願平10-268791
150.	. 特願平10-043335	200.	特願平10-269859



004	特願平10-272529	251. 特願平11-135137
201.	行頭平10-212028 計算型10-212028	252. 特願平11-135482
202.	特願平10-280351	253. 特願平11-143429
203.	特願平10-308533	254. 特願平11-144005
204.	特顯平10-309765	
205.	特願平10-311673	
206.	特願平10-311674	
207.	特願平10-311675	257. 特願平11-166247
208.	特願平10-314856	258. 特願平11-173839
209.	特願平10-315751	259. 特願平11-179278
210.	特願平10-338896	260. 特顯平11-186052
211.	特願平10-338897	281. 特願平11-193235
212.	特願平10-338898	262. 特願平11-224269
213.	特願平10-338899	263. 特願平11-225060
214.	特願平10-352428	264. 特願平11-225832
215.	特願平10-354665	265. 特願平11-225839
216.	特願平10-363297	266. 特顯平11-226176
217.	特願平10-363329	267. 特願平11-234800
218.	特願平10-506788	268. 特願平11-240325
219.	特願平10-532832	269. 特願平11-240910
220.	特顯平10-535583	270. 特願平11-241737
221.	特願平11-008183	271. 特願平11-242438
222.	特願平11-013380	272. 特顯平11-242490
223.	特願平11-015176	273. 特願平11-253851
224.	特願平11-031724	274. 特願平11-260947
225.	特願平11-035776	275. 特願平11-277759
226.	特顧平11-046372	276. 特願平11-278976
227.	特願平11-055835	277. 特願平11-279324
228.	特顧平11-055867	278. 特願平11-281632
229.	特顯平11-055930	279. 特顧平11-303976
230.		280. 特願平11-309616
231.		281. 特願平11-315036
232.	特顧平11-057749	282. 特願平11-321282
233.	特顧平11-058103	283. 特願平11-336079
234.		284. 特願平11-346467
235.		285. 特願平11-354563
236.		286. 特顯平11-360274
237.		287. 特顧平11-365899
238.		288. 特願平11-373483
239.		289. 特願平11-510791
240.		290. 特願平11-515324
241.	特願平11-081225	291. 特願 2 0 0 0 - 0 0 1 7 8 3
242.	特顯平11-090383	292. 特顧2000-005221
243.		293. 特願2000-009363
244.		294. 特願2000-010516
245	. 特願平11-104509	295. 特願2000-011147
246		296. 特顯2000-011623
247	. 特願平11-124187	297. 特願2000-016518
248	. 特顯平11-130771	298. 特願2000-016622
249		299. 特願2000-017112
250	. 特願平11-130815	300. 特願2000-018612



# 目録(4)

001	#### 0 0 0 0 0 1 0 1 0 E	351. 特顧2000-141763
301.	特願2000-019195	
302.	特願2000-019528	352. 特願2000-148843
303.	特願2000-020067	353. 特願2000-152455
304.	特願2000-030321	354. 特願2000-152469
305.	特願2000-034109	355. 特願2000-154484
306.	特願2000-039082	356. 特顯2000-161895
307.	特願2000-040355	357. 特願2000-163122
308.	特顧2000-041927	358. 特願2000-164584
309.	特願2000-041929	359. 特願2000-179723
310.	特願2000-045318	360. 特願2000-181281
311.	特顧2000-045855	361. 特願2000-184259
312.	特願2000-051488	362. 特顧2000-184295
313.	特願2000-051650	363. 特願2000-191007
314.	特願2000-052040	364. 特願2000-191265
315.	特願2000-053707	365. 特顧2000-192332
316.	特顧2000-054949	366. 特顧2000-193817
317.	特願2000-056093	367. 特願2000-195384
318.	特願2000-056879	368. 特願2000-196991
319.	特願2000-057564	369. 特顯2000-197022
320.	特願2000-057565	370. 特顧2000-202801
321.	特願2000-057586	371. 特願2000-216457
322.	特願2000-058133	372. 特願2000-223714
323.	特願2000-058282	373. 特顧2000-224970
324.	特願2000-062316	374. 特顧2000-225486
325.	特願2000-064142	375. 特顧2000-225864
326.	特願2000-064209	376. 特顧2000-225978
327.	特顧2000-071119	377. 特顯2000-226361
328.	特願2000-076122	378. 特顧2000-229191
329.	特願2000-085874	379. 特願2000-230551
330.	特願2000-089078	380. 特願2000-237165
331.	特顯2000-092693	381. 特願2000-237166
332.	特顯2000-100395	382. 特願2000-237533
333.	特願2000-105139	383. 特願2000-246309
334.	特願2000-105917	384. 特顯2000-248331
335.	特顧2000-107160	385. 特願2000-249232
336.	特願2000-108409	386. 特額2000-256149
337.	特願2000-109638	387. 特顧2000-257080
338.	特願2000-109954	388. 特顧2000-257083
339.	特願2000-118361	389. 特願2000-260030
340.	特願2000-120874	390. 特顯2000-261233
341.		391. 特願2000-264743
342.	特願2000-128431	392. 特顯 2000-265344
343.	特願2000-131049	393. 特願 2000-278502
344.		394. 特願 2 0 0 0 - 2 7 9 5 5 7
345.		395. 特願2000-292422
346.		396. 特願2000-292832
347.		397. 特願2000-299812
348.		398. 特願2000-307464
349.	1 11 1	399. 特願2000-308248
350.	特願2000-141566	400. 特願2000-309581

# 目録(5)

401.	特願2000-319775		特願2001-071435
402.	特願2000-322056		特願2001-072650
403.	特願2000-333311	453.	特願2001-072668
404.	特願2000-334686	454.	特願2001-072963
405.	特顧2000-334969	455.	特願2001-073028
406.	特願2000-343912	456.	特願2001-074964
407.	特願2000-347398	457.	特願2001-074965
408.	特願2000-347865	458.	特願2001-077257
409.	特願2000-358121	459.	特顧2001-078671
410.	特顧2000-368566	460.	特顧2001-084173
411.	特顧2000-374626	461.	特願2001-089541
412.	特願2000-375090	462.	特願2001-091911
413.	特願2000-378421	463.	特顧2001-092337
414.	特願2000-378942	464.	特顯2001-116171
415.	特願2000-378950	465.	特顯2001-124294
416.	特願2000-384771	466.	特願2001-124452
417.	特願2000-387016	467.	特願2001-127575
418.	特願2000-394815	468.	特願2001-127576
419.	特願2000-396445	469.	特願2001-135357
420.	特願2000-399940	470.	特願2001-137087
421.	特願2000-400336	471.	特願2001-138103
422.	特願2000-401110	472.	特願2001-142583
423.	符願2000-401245	473.	特顧2001-147081
424.	特願2000-401258	474.	特顧2001-152364
425.	特願2000-503838	475.	特顧2001-152379
426.	特顧2000-571733	476.	特願2001-153447
427.	特願2000-571943	477.	特願2001-155572
428.	特願2000-602588	478.	特願2001-163740
429.	特願2000-602900	479.	特顯2001-164819
430.	特願2000-618709	480.	特願2001-164997
431.	特顧2001-003476	481.	特願2001-165133
432.	特顧2001-005615	482.	特願2001-167910
433.	特顧2001-007979	483.	特願2001-168784
434.	特顧2001-016626	484.	特顧2001-171705
435.	特願2001-025030	485.	特顯2001-173331
436.	特願2001-037141	486.	特顧2001-174421
437.	特願2001-037147	487.	特願2001-174553
438.	特願2001-042501	488.	特願2001-175898
439.	特願2001-044933	489.	特願2001-178169
440.	特願2001-047762	490.	特顧2001-179858
441.	特願2001-050645	491.	特願2001-180552
442.		492.	特願2001-180554
443.		493.	特願2001-187735
444.		494.	特願2001-197185
445.		495.	特顧2001-197897
446.		496.	特願2:001-200854
447.		497.	特願2001-201356
448.		498.	特顧2001-202971
449.		499.	特願2001-203089
450.		500.	特願2001-206505
700.			

#### 目録(6)

551. 特願2001-325367 501. 特願2001-206522 特願2001-206523 552. 特願2001-326872 502. 特願2001-209305 553. 特願2001-327853 503. 554. 特願2001-329023 特顯2001-212947 504. 特顧2001-216505 **555.** 特願2001-332168 505. 特願2001-220219 特顧2001-337467 556. 506. 特願2001-226176 特顧2001-339396 557. 507. 特願2001-339593 508. 特願2001-228287 558. 509. 特願2001-228374 559. 特顧2001-346035 560. 特願2001-347316 510. 特願2001-235412 特願2001-235747 561. 特願2001-347637 511. 特願2001-349614 562. 512. 特顧2001-238951 特願2001-351730 563. 特顧2001-241023 特願2001-243930 564. 特顧2001-352189 514. 特顧2001-353038 特願2001-246642 515. 特願2001-249976 566. 特顧2001-358448 516. 特願2001-254377 567. 特顧2001-358581 517. 特願2001-359710 568. 特願2001-254378 518. 特願2001-374928 569. 特額2001-255589 特願2001-376591 特願2001-256576 570. 特願2001-378757 特顧2001-257188 571. 521. 522. 特額2001-261158 572. 特願2001-380473 573. 特願2001-382537 523. 特願2001-266004 特願2001-266069 574. 特願2001-382539 524. 575. 特願2001-382599 特願2001-266454 525. 特顧2001-385258 576-特顧2001-267194 **526.** 特願2001-385512 577. 特願2001-267379 527. 特願2001-385513 特願2001-267863 578. 528. 特願2001-272977 特願2001-385538 579. *5*29. 特顧2001-273964 580. 特願2001-388116 530. 特願2001-276053 581. 特願2001-390122 531. 特願2001-392087 特願2001-279406 582. 532. 特顯2001-280319 特願2001-392088 583. 533. 特願2001-285145 特顧2001-395196 584. 534. 特願2001-396120 特願2001-291059 585. 535. 特願2001-397762 特願2001-292223 586. 536. 特顧2001-397998 587. 特顧2001-292224 537. 特顧2001-401139 特願2001-293000 588. 538. 589. 特顧2001-515803 特願2001-293054 539. 特願2001-293936 590. 特願2001-523852 540. 特顯2001-294013 591. 特顧2001-557672 541. 特願2001-298140 592. 特願2002-000993 542. 特願2001-298402 593. 特願2002-005746 543. 特願2001-307340 594. 特願2002-010344 544. 特願2001-309501 特願2002-011558 595. 545. 特願2002-019752 596. 特願2001-309508 **546.** 特顧2002-020329 547. 特願2001-309984 597. 特願2001-310554 598. 特願2002-022499 548. 特願2001-313430 特願2002-028046 599. 549. 特願2002-028109 特願2001-319360 600.

# 目録(7)

601.	特願2002-040151	651.	特願2002-162157
602.	特願2002-042829	652.	特願2002-162211
603.	特願2002-044340	653.	特願2002-162365
604.	特願2002-044640	654.	特願2002-167759
605.	特願2002-046188	655.	特願2002-170068
606.	特願2002-047799	656.	特顧2002-170902
607.	特願2002-053190	657.	特願2002-176435
608.	特願2002-053575	658.	特願2002-176583
609.	特願2002-055272	659.	特顯2002-183722
610.	特願2002-057253	660.	特願2002-185966
611.	特願2002-057565	661.	特願2002-187362
612.	特願2002-057935	662.	特願2002-187957
613.	特願2002-057963	663.	特願2002-188281
614.	特願2002-066249	664.	特願2002-189265
615.	特願2002-070624	665.	特顧2002-194627
616.	特顧2002-070987	666.	特願2002-197812
617.	特願2002-071924	667.	特願2002-201443
618.	特顧2002-074902	668.	特顧2002-201575
619.	特願2002-078164	669.	特願2002-202118
620.	特額2002-081467	670.	特願2002-205814
621.	特願2002-081502	671.	特願2002-205825
622.	特願2002-083081	672.	特顧2002-217714
623.	特願2002-084139	673.	特顧2002-221188
624.	特願2002-085017	674.	特顧2002-225469
625.	特願2002-087342	675.	特願2002-225724
626.	特願2002-094681	676.	特願2002-226859
627.	特願2002-095132	677.	特顧2002-227286
628.	特願2002-095389	678.	特顯2002-229686
629.	特願2002-100431	679.	特顧2002-230562
630.	特願2002-106561	680.	特顧2002-235294
631.	特願2002-119320	681.	特願2002-235737
632.	特顧2002-120371	682.	特顧2002-236838
633.	特願2002-123347	683.	特顧2002-237058
634.	特願2002-128854	684.	特顧2002-237092
635.	特願2002-133717	685.	特願2002-248946
636.	特願2002-133749	686.	特顧2002-253322
637.	特願2002-134313	687.	特願2002-253689
638.	特願2002-141187	688.	特願20,02-253697
639.	特顯2002-141438	689.	特顧2002-254096
640.		690.	特顧2002-257924
641.	特願2002-149471	691.	特顧2002-260788
642.	特願2002-149931	692.	特顧2002-261499
643.		693.	特顧2002-264969
644.		694.	特願2002-267114
645.		695.	特願2002-268987
646.		696.	
647.		697.	特願2002-271375
648.	- · · · · ·	698.	特願2002-271473
649.	特願2002-160277	699.	
650.		700.	

#### 目録(8)

特願2002-276051 751. 特願2003-012738 701. 特願2002-282746 752. 特願2003-012774 702. 703. 特願2002-286487 753. 特願2003-015968 特願2002-289209 特願2003-016044 754. 704. 755. 特願2002-295332 特願2003-016940 705. 特願2002-296911 756. 特願2003-017397 706. 特顧2003-021499 757. 707. 特願2002-299429 特願2002-301875 特願2003-024347 708. 758. 特願2003-024620 709. 特願2002-303838 759. 710. 特願2002-312131 760. 特願2003-025277 特願2003-027647 711. 特願2002-320102 761. 特顧2002-320704 特題2003-027648 712. 762. 特願2002-325909 763. 特願2003-031882 713. 764. 特額2003-032932 714. 特顧2002-325920 715. 特顧2002-332232 765. 特願2003-038206 716. 特願2002-339344 766, 特願2003-040642 717. 特願2002-339392 767. 特願2003-043961 718. 特願2002-339541 768. 特顧2003-050153 719. 特願2002-339551 769. 特願2003-050446 770. 特願2003-052520 720. 特願2002-341195 特顧2002-343807 771. 特顧2003-052602 721. 722. 特願2002-344279 772. 特願2003-052613 特願2003-052877 723. 特願2002-345597 773. 特願2002-347401 774. 特願2003-053023 724. 725. 特願2002-348760 775. 特願2003-054182 726. 特顧2002-349042 776. 特願2003-054798 727. 特願2002-354594 777. 特願2003-054799 特顧2003-054846 728. 特顧2002-357768 778. 特願2003-054847 特願2002-357900 779. 729. 特願2003-054848 780. 730. 特願2002-358019 781. 特顧2003-054849 731. 特願2002-358967 特願2003-055452 732. 特顧2002-360972 **782.** 733. 特願2002-360975 783. 特願2003-056628 784. 特願2003-061426 734. 特願2002-368112 735. 特願2002-37655 785. 特願2003-063532 736. 特顧2002-376774 786. 特願2003-065013 特願2003-071028 737. 特顧2002-376831 787. 788. 特顧2003-072979 738. 特顧2002-379214 789. 特願2003-074168 739. 特顧2002-380624 740. 特願2002-381888 790. 特顯20:03-076107 特願2002-382170 特顧2003-078999 741. 791. 742. 特願2002-383870 特顯2003-079598 792. 特願2003-079613 793. 743. 特顧2002-521644 特願2003-082466 744. 特顧2002-532458 794. 795. 特顧20:03-083318 745. 特願2002-546564 746. 特願2002-548185 796. 特顧2003-083433 747. 797. 特願2003-083480 特願2002-570743 特顧2003-085193 748. 特願2003-003450 798. 749. 特願2003-089026 特願2003-012550 799. 特願2003-090331 750. 特願2003-012694 ROD.

. '

# 目録(9)

801.	特願2003-091446	851.	特願2003-127135
802.	特願2003-092654	852.	特顧2003-127150
803.	特願2003-093642	853.	特願2003-128818
804.	特願2003-094272	854.	特顧2003-128897
805.	特願2003-094719	855.	特願2003-129347
806.	特願2003-095770	856.	特願2003-131313
807.	特顧2003-095884	857.	特願2003-132280
808.	特願2003-095885	858.	特顧2003-132605
809.	特願2003-095886	859.	特願2003-132606
810.	特願2003-095904	860.	特願2003-135591
811.	特願2003-097283	861.	特願2003-136445
812.	特顧2003-097327	862.	特願2003-139397
813.	特願2003-101917		特願2003-140684
814.	特顯2003-104928		特願2003-142303
815.	特願2003-105362		特願2003-143932
816.	特願2003-107267	866.	特願2003-145221
817.	特願2003-107268	867.	特願2003-145390
818.	特願2003-107647	868.	特顧2003-147820
819.	特願2003-107885	869.	特願2003-150690
820.	特願2003-109575	870.	特願2003-153014
821.	特願2003-115750	871.	特願2003-153015
822.	特願2003-115793	872.	特願2003-153016
823.	特願2003-115847	873.	特願2003-153985
824.	特顧2003-115888	874.	特願2003-154009
825.	特願2003-116232	875.	特願2003-154841
826.	特願2003-116895	876.	特願2003-155397
827.	特願2003-118161	877.	特願2003-155407
828.	特願2003-118186	878.	特願2003-158017
829.	特顧2003-119749	879.	特顧2003-161005 特顧2003-164126
830.	特願2003-119930	880.	特願2003-104120
831.	特願2003-120934	881. 882.	特願2003-170031
832.	特願2003-121233 特願2003-121261	883.	特願2003-170324
833. 834.	特願2003-121201	884.	特願2003-170326
835.	特願2003-121216	885.	特願2003-170327
836.	特願2003-122245	886.	特願2003-170328
837.	特願2003-123984	887.	特願2003-170329
838.	特願2003-124654	888.	特願2003-170330
839.	特願2003-124655	889.	特膜2003-170573
840.	特願2003-124826	890.	特願2003-171576
841.	特顧2003-124829	891.	特願2003-171619
842.		892.	特顧2003-172898
843.		893.	特顧2003-175819
844.		894.	特顧2003-177298
845.		895.	特願2003-180198
846.	•	896.	特願2003-182958
847.		897.	特願2003-192763
848.		898.	特願2003-192775
849.		899.	特願2003-194837
850.		900.	特願2003-197229

# 目録(10)

204	HIELD O O O O O O O O O O O O O O O O O O O
901.	特願2003-198340
902.	特顯2003-204075
903.	特願2003-205349
904.	特願2003-205710
905.	特願2003-206546
906.	特願2003-207698
<b>907.</b>	特顧2003-207771
908.	特願2003-207772
909.	特願2003-207850
910.	特願2003-270049
911.	特願2003-271473
912.	特願2003-272421
913.	特願2003-275055
914.	特願2003-277958
915.	特願2003-279130
916.	特顧2003-283972
917.	特願2003-284055
918.	特願2003-286640
919.	特願2003-289138
920.	特願2003-293912
921.	特願2003-296474
922.	特願2003-298558
923.	特願2003-299424
924.	特願2003-303979
925.	特願2003-304452
926.	特願2003-304453
927.	特願2003-305689
928.	特願2003-305844
929.	特顧2003-306137
930.	特願2003-307564
931.	特願2003-313014
932.	特顧2003-315355
933.	特願2003-318801
934.	特顧2003-321497
935.	特願2003-322948
936.	特願2003-324974
937.	特願2003-326510
938.	特願2003-327645
939.	特願2003-327907
940.	特願2003-328600
941.	特願2003-328840
942.	特願2003-330418
943.	特願2003-330569
944.	特願2003-331848
945.	
946.	特願2003-333798
947.	
948.	特願2003-334036
949.	特顧2003-334083
950.	特願2003-336365



# 認定 · 付加情報

特許出願の番号 特願2003-085193

受付番号 20308550791

書類名 出願人名義変更届(一般承継)

担当官 小池 光憲 . 6999

作成日 平成16年 3月15日

<認定情報・付加情報>

【提出された物件の記事】

【提出物件名】 委任状(代理権を証明する書面) 1

特願2003-085193

出願人履歴情報

識別番号

[000006792]

1. 変更年月日 [変更理由] 住 所

1990年 8月28日 新規登録

住 所 氏 名

埼玉県和光市広沢2番1号



特願2003-085193

出願人履歴情報

識別番号

[503359821]

1. 変更年月日 [変更理由]

2003年10月 1日 新規登録

埼玉県和光市広沢2番1号

住 所 氏 名

独立行政法人理化学研究所

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

#### **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

□ BLACK BORDERS
□ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
□ FADED TEXT OR DRAWING
□ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
□ SKEWED/SLANTED IMAGES
□ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
□ GRAY SCALE DOCUMENTS
□ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
□ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.